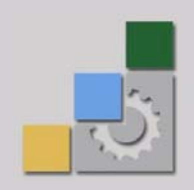


المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج



تخصص مختبرات كيميائية

أساسيات الكيمياء التحليلية

١٦٥كيم

طبعة ١٤٢٩ هـ

مقدمة

الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التنموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته ، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " **أساسيات الكيمياء التحليلية** " لمتدربي تخصص " **مختبرات كيميائية** " في الكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه؛ إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

تمهيد

يستخدم و يستهلك الإنسان في حياته اليومية كمية كبيرة من المواد الكيميائية ، و يهدف التحليل الكيميائي إلى تحديد هذه المواد كميا و كيفيا. و يطبق التحليل الكيميائي في مجالات متعددة و منها: الزراعة ، صناعة الأدوية ، تلوث البيئة ، صناعات الحديد و الصلب و الزجاج و الخزفيات و الأسمنت ، الصناعات التعدينية و المناجم ، صناعات البترول و تكريره و البتروكيماويات ، علوم الأرض ، الطب الشرعي.... الخ.

بالرغم من تقدُّم طرق التحليل الآلي على الطرق التقليدية بسبب سرعتها و قدرتها على قياس تراكيز ضئيلة جداً (جزء في المليون و جزء في البليون) ، إلا أن الحاجة لا زالت إلى استخدام التحليل التقليدي في حالات عديدة و منها معايرة طرق التحليل الآلي الجديدة و ذلك بمقارنتها بطريقة قياسية كلاسيكية ، نجد أن الطرق التقليدية تتمتع بمصداقية عالية ، كما تستخدم هذه الطرق في معايرة أجهزة التحليل الآلي. و في بعض الحالات يفضل استخدام الطرق التقليدية بدلا من الطرق الآلية مثلا في حالة كون تركيز المادة المراد تقديرها عالياً جداً و التي يمكن أن ينتج عند قياسها أخطاء بسبب تخفيف العينة.

و الهدف الرئيسي من هذه الحقيبة هو وصف أساسيات الكيمياء التحليلية ، و بعد الانتهاء من هذه الحقيبة يكون الطالب قادرا على:

١. تطبيق الطرق التقليدية للتحليل الكيميائي لتقدير المادة كميا ، حساب نسبة المادة المراد تقديرها بالطرق الصحيحة ، و كذلك القدرة على شرح ميكانيكية التفاعلات مستندا على الأسس النظرية.
٢. تطبيق طرق التحليل النوعي لمعرفة مما تحتويه العينة من شقوق قاعدية و حامضية و القدرة على وصف ميكانيكية التفاعلات الخاصة بهذا النوع من التحليل.

تحتوي حقيبة أساسيات الكيمياء التحليلية على أربع وحدات تدريبية و هي:

١. عمليات التحليل الكيميائي: تتناول هذه الوحدة مفهوم التحليل الكيميائي و خطواته.
٢. التحليل الحجمي: تأتي هذه الوحدة لتصف مبادئ المعايرة و الأسس النظرية لأنواع المعايرات وتطبيقاتها في الحياة العملية (معايرات الأحماض و القواعد ، الترسيب ، الأكسدة و الاختزال و المعايرات التي تتضمن تكوين مركبات معقدة).

٣. التحليل الوزني: تصف هذه الوحدة خطوات التحليل الوزني و الحسابات الخاصة به.
٤. الأسس النظرية للتحليل النوعي: نتطرق في هذه الوحدة إلى مبادئ التحليل النوعي النظرية حتى يستطيع الطالب أن يصف ميكانيكية التفاعلات التي يقوم بها.

أساسيات الكيمياء التحليلية

عمليات التحليل الكيميائي

عمليات التحليل الكيميائي

١

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على تعريف التحليل الكيميائي و أقسامه، و كذلك وصف عمليات التحليل الكيميائي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. تعريف التحليل الكيميائي و تقسيمه إلى أنواعه.
٢. و صف كل خطوة من عمليات التحليل الكمي الكيميائي.

الوقت المتوقع:

٥ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائب السابقة".

عمليات التحليل الكيميائي

١. مقدمة :

تشمل هذه الوحدة مدخلاً للتحليل الكيميائي يستطيع الطالب من خلالها (١) تعريف التحليل الكيميائي و تفرعاته ، (٢) وصف عمليات التحليل الكمي الكيميائي و تطبيق خطواتها المتعددة في تحليل المادة كميا و هي: تحديد المشكلة ، أخذ العينة ، تحضير العينة ، فصل المتداخلات ، القياسات والحسابات و محتوى التقارير.

٢. التحليل الكيميائي و أنواعه :

يمكن تقسيم التحليل الكيميائي إلى نوعين أساسيين هما التحليل النوعي و التحليل الكمي.

٢ ـ ١ التحليل النوعي Qualitative Analysis:

الغرض من التحليل النوعي Qualitative analysis هو الكشف عن أي مادة (عناصر كيميائية ، أملاح بسيطة أو خليط من عدة مواد) في العينة المحللة. و ينقسم هذا النوع من التحليل إلى فرعين رئيسين:

١. التحليل النوعي للمركبات غير العضوية: في هذا النوع يُكشف عن وجود أو عدم وجود كاتيونات أو آنيونات لأملاح بسيطة أو خليط من الأملاح (مثلا في سبيكة أو مركب كيميائي). و يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي و كذلك على اختبارات اللهب.
٢. تحليل المركبات العضوية: هنا يتم الكشف عن الكربون و الهاليدات و الكبريت والنيتروجين ، ... الخ. كما يهدف إلى التعرف على الجزيئات أو المركبات العضوية الموجودة في العينة.

٢ ـ ٢ التحليل الكمي Quantitative Analysis:

يختص التحليل الكمي Quantitative analysis بتقدير نسبة المادة المراد تقديرها في العينة ، و ينقسم إلى نوعين: التحليل الكمي الكيميائي Quantitative chemical analysis و التحليل الكمي الآلي Quantitative instrumental analysis.

٢ ـ ٢ ـ ١ التحليل الكمي الكيميائي Quantitative Chemical Analysis:

يعتمد هذا النوع من التحليل على التفاعل الكيميائي التالي:

$$Y + X \rightarrow P$$

حيث Y هي المادة المعلومة التركيز و المسماة بالكاشف Reagent ، X هي المادة المجهولة التركيز والمراد تقديرها ، و P النواتج.

- فإذا تم تقدير تركيز X مستخدما حجم الكاشف (عند نقطة النهاية) و تركيزه و حجم المجهول فنسمي هذا النوع من التحاليل بالتحليل الحجمي Volumetric analysis.
- و إذا كانت دالة التحليل هي الوزن أي يتم تقدير نسبة X في الصيغة الموزونة للناتج P ، فإننا نكون في مجال التحليل الوزني Gravimetric.

و يلاحظ أن التحليل الكمي الكيميائي يعتمد على أدوات بسيطة مثل السحاحة و الميزان الحساس و بالتالي لا يعتمد على أجهزة معقدة. و تسمى طرق التحليل الكمي الكيميائي بالطرق التقليدية أو الكلاسيكية.

٢ ـ ٢ ـ ٢ التحليل الكمي الآلي Quantitative Instrumental Analysis:

يعتمد هذا النوع من التحليل على الصفات الطبيعية Physical Properties للمادة (مثل الامتصاص و الانبعاث) بحيث غالبا ما لا يستخدم أي تفاعل كيميائي. على سبيل المثال: تقدير الرصاص في الماء عن طريق الامتصاص الذري للطيف Atomic Absorption Spectrometry .

أحيانا تستعمل الطرق الطبيعية الكيميائية Physico-chemical Methods، مثل تقدير الكروم الموجود على شكل Cr^{3+} في كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 و ذلك بأكسدة هذا الأخير إلى أيون الكرومات CrO_4^{2-}.

و بعكس الطرق التقليدية، يعتمد التحليل الكمي الآلي على أجهزة أكثر تعقيدا بهدف تقدير الصفات الطبيعية للمادة المراد تقديرها بدقة و حساسية عالية ، و تظهر قدرة هذه الطرق في تقدير المواد ذات تراكيز صغيرة جدا.

٣. عمليات التحليل الكيميائي:

تحتوي عمليات التحليل الكمي على خطوات و عمليات متعددة يمكن ترتيبها كالآتي:

١. تحديد المشكلة.
٢. أخذ العينة.
٣. تحضير العينة.
٤. فصل المتداخلات.
٥. القياسات.
٦. الحسابات و التقارير.

٣-١ تحديد المشكلة Defining the problem:

عند تحديد المشكلة في التحليل الكمي يجب على المحلل الكيميائي أن يجيب على متطلبات كل خطوة من الخطوات التالية:

١. قبل تصميم عملية التحليل، يجب على المحلل معرفة نوع العينة و المعلومات المطلوبة منه.
٢. طريقة التحليل ستعتمد على المعلومات المطلوبة من المحلل:
أ. طريقة أخذ العينة.
ب. وزن العينة.
ج. دقة طريقة التحليل.
د. مصداقية طريقة التحليل.

٣. بعد التعرف على متطلبات التحليل، طريقة التحليل ستعتمد على عدة عوامل:
أ. خبرة المحلل.
ب. الأجهزة المتوفرة.
ج. الدقة و المصداقية المطلوبة.
د. الميزانية المتوفرة.
هـ . مدة التحليل المتوفرة.

٣-٢ أخذ العينة Sampling:

العينة المطلوبة هي العينة المعبرة التي تمثل تمام التمثيل لنفس مكونات الكمية الكلية Bulk Material. و يكون الحصول على مثل هذه العينة سهلا بالنسبة إلى المواد المتجانسة Homogeneous

كالماء و النفط و الهواء و الدم و تزداد الصعوبة كلما قل التجانس Heterogeneous للكمية الكلية (صخور، تربة...).

و سنتطرق هنا إلى طرق أخذ عينات الماء و التربة.

٣ ـ ٢ ـ ١ أخذ عينات الماء Water sampling:

نوع العبوة المستخدمة لجمع عينات الماء يختلف حسب طبيعة المادة المراد تقديرها.

- لتقدير المكونات العضوية (مثل الدهون ، الزيوت ، المذيبات، ...): تؤخذ العينة في عبوة من الزجاج المقوي (مثل البيريكس Pyrex) تم وضعها في فرن حرق عند درجة 450 درجة مئوية قبل عملية أخذ العينة بـ 24 ساعة.
- لتقدير المكونات غير العضوية تؤخذ العينة في عبوة من البوليمر مثل PTFE polytetrafluoroethylene.

و يجب ترشيح العينة أثناء أو مباشرة بعد أخذها و ذلك لمنع امتصاص العناصر المذابة من قبل المواد المعلقة (أقل من 45 ميكرون) كما يجب حفظ العينة في حالة عدم تحليلها فورا كما يلي:

ـ تحفظ العينة عند درجة حرارة 4 درجة مئوية لمنع التبخر أو التحلل البيولوجي Biodegradation للمكونات المراد تحليلها.

ـ في حالة تحليل الكاتيونات ، يضاف حمض النيتريك النقي مباشرة بعد عملية الترشيح حتى يصبح الأس الهيدروجيني يساوي ($pH = 2$) و ذلك لمنع ترسب الكاتيونات على جدران العبوة.

٣ ـ ٢ ـ ٢ أخذ عينات التربة Soil sampling:

لجمع عينات من التربة تستخدم البريمة حتى عمق المحراث (30 سم تقريباً) و أقل عمق (10 سم) وللعديد من الأغراض يتم جمع عينة مكونه من (1 ـ 2 كجم) كأقل كمية مطلوبة بحيث تكون كافية لتوفير نصف كيلوجرام كعينة جافة. ويجب حفظ العينات في أكياس من البولي إثيلين Polyethylene قبل أخذها للمختبر للتجفيف والمعالجة.

٣ ـ ٣ تحضير العينة Sample preparation:

١. التجفيف Drying و الوزن Weighing: يتم التجفيف في فرن تجفيف عند درجة 100 إلى 110 درجة مئوية لمدة 1ـ 2 ساعة و مباشرة بعد ذلك تترك العينة لكي تبرد في مجفِّف Desiccator. توزن العينة المجففة بدقة مستخدما ميزاناً حساساً.

٢. حرق العينة Sample ashing:

في حالة تقدير مكونات غير عضوية في المواد العضوية (عينة عضوية) ، يتم التخلص من المكونات العضوية (غير المرغوب فيها) بطريقتين:

ـ التجفيف الجاف Dry ashing: هنا تحرق العينة عند درجة حرارة تتراوح بين 400 و 700 درجة مئوية لمدة 24 ساعة.

ـ التجفيف الرطب Wet ashing: هنا تحرق العينة بتسخينها في أحماض مؤكسدة مثل حمض النيتريك Nitric acid ، حمض الكبريتيك Sulfuric ، حمض البيروكلوريك ، أو خليط من الأحماض.

٣. إذابة العينة Sample dissolution:

- استخدام المذيب المناسب بشكل مباشر: من أهم المذيبات الماء الذي يُذيبُ مركبات غير عضوية كثيرة إلى جانب عدد كبير من المركبات العضوية. فإن لم تذب العينة في الماء و كانت مركبة من مادة عضوية فنجرب المذيبات العضوية مثل الكحولات و الكيتونات. و إذا كانت المواد المكونة للعينة غير عضوية فنستخدم الأحماض المعدنية بشكل انفرادي أو على شكل خليط مثل الماء الملكي Aqua Regia (HCl-HNO3; 1:3).

- الصهر مع مركبات كيميائية ثم الإذابة في المذيب المناسب: و عند فشل جميع المحاولات الممكنة لإذابة العينة الغير عضوية، تصهر العينة مع المركب في فرن حرق عند درجات حرارة عالية. إذا كانت المواد الغير عضوية ذات طبيعة قاعدية يستخدم مثلا بيروكبريتات البوتاسيوم $K_2S_2O_5$. أما إذا كانت المواد غير العضوية ذات طبيعة حامضية يستخدم مثلا كربونات الصوديوم Na_2CO_3 . و في حالة كون المواد الغير عضوية صعبة الذوبان يستعمل مثلا فوق أكسيد الصوديوم Na_2O_2 . و أخيرا تذوب نواتج عملية الصهر بعد تبريده في محلول مائي أو محلول حمضي مخفف.

٣ ـ ٤ فصل المتداخلات Eliminating interferences:

يشمل المتداخل أي مادة غريبة يمكن أن تمنع التقدير الصحيح للمادة المراد تقديرها. المتداخلات تؤدي إلى خطأ في النتائج فيجب التخلص منها و يمكن تعريف عملية فصل المتداخلات بأنه فصل المكونات التي تتداخل مع المادة المراد تقديرها و تستخدم عدة طرق لفصلها:

١. ترسيب المتداخل أو المكون المطلوب ترسيبا كميا بواسطة كاشف كيميائي أو بطريقة الترسيب الكهربائي Electrodeposition.
٢. طرق الفصل الكروماتوجرافية Chromatography مثل التبادل الأيوني Ion Exchange أو بطرق الاستخلاص Extraction.
٣. الحجب الكيميائي Masking.

٣ ـ ٥ **القياسات** Measurements:

اختيار طريقة التحليل يعتمد على خبرة المحلل الكيميائي و هناك عدة عوامل أخرى تؤثر على اختيار طريقة القياس:

١. السرعة.
٢. الدقة و المصداقية.
٣. سهولة الطريقة.
٤. عدد العينات: فإذا كان عدد العينات المطلوب تحليلها كبيراً فإننا نضطر لاستخدام طرق آلية Automatic methods.

٣ ـ ٦ **الحسابات و التقارير** Calculations and reporting data:

بعد الانتهاء من القياسات للمادة المراد تقديرها Analyte ، تحسب نسبة هذه المادة في العينة ويمكن التعبير عن نسبتها بطريقة مطلقة Absolute method أو بطريقة نسبية Relative method. تعتبر الطريقة النسبية هي الأكثر استخداما مثل النسبة المئوية percent أو الجزء في المليون Parts per million.

في حالة استخدام تحاليل مزدوجة (ثلاثة أو أكثر) Replicate analyses يجب توضيح الدقة في التقرير مثلا على شكل انحراف معياري Standard deviation مع المعدل Mean. و أهمية الدقة تكمن في إعطاء نسبة الخطأ في نتائج المحلل و على المحلل أن يُقيّم نتائجه و يقرر هل الخطأ راجع لسبب عشوائي Random error أو خطأ منتظم Determinate error.

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. فرق بين الحرق الجاف و الحرق الرطب.
٢. فرق بين التحليل النوعي و التحليل الكمي.
٣. اشرح طريقة أخذ عينة من الماء.
٤. ما هو الهدف من استخدام تحاليل مزدوجة.
٥. اذكر العوامل التي تؤثر على اختيار طريقة القياس.
٦. اذكر مكونات الماء الملكي و نسبة كل واحد منها.

إجابة الامتحان الذاتي

١. تحرق العينة في حالة تقدير عناصر غير عضوية في مادة عضوية و يمكن التخلص من المواد العضوية بحرقها في فرن حرق (الحرق الجاف) أو تسخينها في أحماض مؤكسدة (الحرق الرطب).

٢. الهدف من التحليل النوعي هو معرفة مكونات العينة أما التحليل الكمي فيستخدم لتقدير نسبة هذه المكونات.

٣. طريقة أخذ عينة من الماء:

- تقدير المكونات العضوية (مثل الدهون ، الزيوت ، المذيبات، ...): تؤخذ العينة في عبوة من الزجاج المقوي (مثل البيريكس Pyrex) تم وضعها في فرن حرق عند درجة 450 درجة مئوية قبل عملية أخذ العينة بـ 24 ساعة.
- تقدير المكونات الغير عضوية: تؤخذ العينة في عبوة من البوليمر مثل PTFE polytetrafluoroethylene.

يجب ترشيح العينة أثناء أو مباشرة بعد أخذها و هذا لمنع امتصاص العناصر المذابة من طرف المواد المعلقة (أقل من 45 ميكرون). كما يجب حفظ العينة في حالة عدم تحليلها كما يلي:

ـ يُحتفظ بالعينة عند درجة 4 درجة مئوية لمنع التبخر أو التحلل البيولوجي (biodegradation). للمكونات المراد تحليلها.

ـ في حالة تحليل الكاتيونات ، يضاف حمض النيتريك النقي مباشرة بعد عملية الترشيح حتى يصبح الأس الهيدروجيني يساوي ($pH = 2$) و ذلك لمنع ترسب الكاتيونات على جدران العبوة.

٤. الهدف من إجراء تحاليل مزدوجة هو قياس دقة التحليل.

٥. العوامل التي تؤثر على اختيار طريقة القياس هي: سرعة طريقة التحليل ، الدقة و المصداقية ، الوقت المتوفر للتحليل ، عدد العينات.

٦. يتكون الماء الملكي من خليط من حمض الهيدروكلوريك و حمض النيتريك بنسبة ١:٣ على التوالي.

أساسيات الكيمياء التحليلية

التحليل الحجمي

التحليل الحجمي

2

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية لكل أنواع معايرات التحليل الحجمي (معايرات الأحماض و القواعد ، الترسيب ، الأكسدة و الاختزال ، المركبات التي تتضمن تكوين مركبات معقدة).

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. وصف مبادئ المعايرة و متطلباتها و تقسيم معايرات التحليل الحجمي إلى أنواعها.

٢. وصف الأسس النظرية لكل أنواع المعايرات.

٣. تطبيق حسابات المعايرة بالطرق الصحيحة لحساب تركيز المادة المراد تقديرها في كل أنواع المعايرات.

٤. التمييز بين الطرق المباشرة و الغير مباشرة في معايرات اليود و المركبات المعقدة.

٥. تعريف الأدلة الخاصة لكل أنواع المعايرات و وصف ميكانيكية عملها.

الوقت المتوقع:

٥ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائب السابقة".

الفصل الأول: مدخل إلى التحليل الحجمي

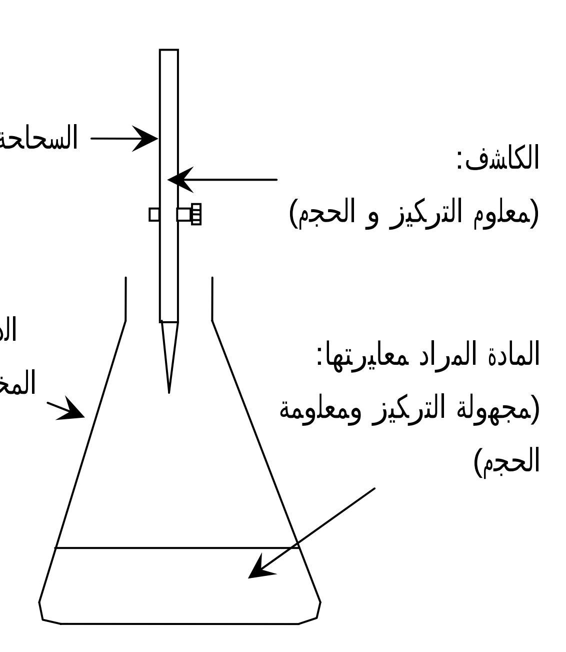
Volumetric Analysis - An Introduction

١. مقدمة:

في هذا النوع من التحاليل تستخدم أحجام المحاليل لمعرفة تركيز أحد المواد الدخلة في التفاعل، أو بصورة أدق: استعمال حجم معين من محلول معلوم التركيز (محلول قياسي و يعرف كذلك بالكاشف) لإيجاد تركيز المادة المراد معايرتها و المجهولة التركيز (الشكل ١). و عليه مطلوب في مثل هذه العمليات:

١. معرفة أحجام المحاليل المتفاعلة بدقة.

٢. معرفة تركيز أحد المواد الداخلة في معادلة التفاعل.



الشكل ١: طريقة التحليل الحجمي

٢. نقطة النهاية End point و نقطة التكافؤ Equivalence point:

٢ ـ ١ نقطة النهاية End point:

هي النقطة أو اللحظة التي يظهر عندها تغير مرئي (تغير اللون) في المحلول في دورق المعايرة دليلا علي نهاية التفاعل بين الكاشف و المجهول ويستعمل الدليل لتحديد نقطة النهاية. وهناك عدة طرق منها:

١. تغير أحد ألوان المتفاعلين (دليل ذاتي).
٢. استخدام دليل كيميائي يتغير لونه عند نقطة النهاية.
٣. استخدام جهاز خاص مثل جهاز قياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

٢ ـ ٢ نقطة التكافؤ Equivalence point:

تُعرّف نقطة التكافؤ بأنها اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملا و اتحاديا Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.

مثال ١: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الهيدروكلوريك ، أي بعبارة أخرى كل مولات HCl تكون قد تفاعلت مع نفس عدد المولات من NaOH (لأن نسبة التفاعل 1:1).

مثال ٢: في حالة معايرة محلول مجهول التركيز من حمض الكبريتيك بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم:

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

في هذا المثال نقطة التكافؤ تحدث عند استهلاك كل حمض الكبريتيك ، أي بعبارة أخرى كل مولات H_2SO_4 تكون قد تفاعلت مع عدد مولات من NaOH مقداره ضعف عدد مولات الحمض (لأن نسبة التفاعل هنا هي 2:1).

٣. متطلبات المعايرة:

١. أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطا ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
٢. يجب أن يكون التفاعل سريعا.
٣. أن يكون من الممكن الاستدلال علي لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
٤. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
٥. يحب أن يكون التفاعل كميا بحيث يكون توازن التفاعل متجها باتجاه أقصى اليمين:

$$A + B \rightarrow C + D$$

٤. المحاليل القياسية Standard solutions:

المحلول القياسي هو محلول الكاشف المعلوم التركيز و تحضر المحاليل القياسية من نوعين من المواد :

١. مادة قياسية أولية Primary standard.
٢. مادة قاسيه ثانوية Secondary standard.

٤ ـ ١ المادة القياسية الأولية Primary standard:

٤ ـ ١ ـ ١ الشروط الواجب توفرها للمادة القياسية الأولية

١. أن تكون ذات درجة عالية من النقاء.
٢. أن تكون مستقرة غير متأثرة بالهواء الجوي .
٣. أن تكون قادرة على التفاعل كمياً مع المادة المراد تقديرها.
٤. أن تكون قابلة للذوبان في المذيبات المختلفة.
٥. أن تكون سهلة التجفيف والوزن.
٦. أن تكون ذات وزن جزيئي كبير لتقليل نسبة الخطأ في عملية الوزن.

٤ ـ ١ ـ ٢ أمثله للمواد القياسية الأولية:

١. أمثلة لمواد قياسية أولية قاعدية: كربونات الصوديوم Sodium carbonate, Na_2CO_3 و رباعي بورات الصوديوم (البوراكس) Sodium tetraborate, borax, $Na_2B_4O_7.10H2O$.
٢. أمثلة لمواد قياسية أولية حامضية: حامض الأوكساليك Oxalic acid, $H_2C_2O_4$ ، حامض البنزويك C_6H_5COOH و فثالاث البوتاسيوم الحمضية Potassium acid phthalate, $KH(C_8H_4O_4)$.

٤ ـ ٢ المادة القياسية الثانوية Secondary standard:

في حالة عدم توفر مادة أولية نقية لمركب الكاشف يُلجأ إلى تحضير محلول ذي تركيز تقريبي باستخدام مادة غير أولية لمركب الكاشف (ماده ثانوية) ومن ثم يتم إيجاد التركيز الحقيقي لذلك المحلول عن طريق معايرته بواسطة محلول قياسي أولي و تسمى هذه العملية بالتقييس Standardization. فمثلا NaOH مادة غير أولية لأنها غير نقية لذا لابد من تحديد التركيز الحقيقي و ذلك بمقايسته بمادة أولية مثل فثالات البوتاسيوم الحمضية وبعد ذلك يمكن استخدام NaOH لمعايرة مواد أخرى مثل H_2SO_4.

٥. أنواع التفاعلات المستخدمة في التحليل الحجمي:

تنقسم التفاعلات الكيميائية المستخدمة في التحليل الحجمي إلى قسمين رئيسين: (١) نوع يتضمن التفاعلات التي لا يصاحبها تغير في الحالة التأكسدية للمواد المتفاعلة و إنما تعتمد على اتحاد الأيونات مع بعضها فقط وهذه تشمل تفاعلات التعادل ، الترسيب و التعقيد و (٢) نوع آخر يتضمن تفاعلات الأكسدة و الاختزال و التي يحدث أثنائها تغير في الحالة التأكسدية. وعليه يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي إلى أربعة أقسام:

١. معايرات الأحماض والقواعد Acid-base titrations.
٢. معايرات الترسيب Precipitation titrations.
٣. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب معقد Complexometric titrations.
٤. معايرات الأكسدة و الاختزال Oxidation–reduction titrations.

٦. الحسابات :

٦- ١ الحسابات الأساسية:

أ. الوزن الجزيئي Molecular weight

مثال: أحسب الوزن الجزيئي لمركب كربونات الصوديوم Na_2CO_3. Na = 23, C = 12, O = 16

$$MW_{Na2CO3} = (2 \times 23) + 12 + (3 \times 16)$$
$$MW_{Na2CO3} = 106\ g/mol$$ (١٠٦ جرام/ مول)

ب. عدد المولات Number of moles

$$\text{عدد المولات} = \frac{\text{وزن المركب}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

مثال: أحسب عدد مولات كربونات الصوديوم الموجودة في ٢١٢ جرام من هذا المركب.

عدد المولات = ٢١٢/١٠٦ = ٢ مول

ج. المولارية

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم (ل)}}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد الملمولات}}{\text{الحجم (مل)}}$$

مثال: تم ذوبان ٥٣ جرام من كربونات الصوديوم في دورق حجمه ٥ لتر. أحسب التركيز المولاري لهذا المحلول.

أولا: نحسب عدد مولات كربونات الصوديوم المذابة:

عدد المولات = ٥٣/١٠٦ = ٠,٥ مول

ثانيا نسحب المولارية:

المولارية = ٠,٥/٥ = ٠,١ مولار

٦- ٢ حسابات المعايرة:

أثناء المعايرة نحصل على حجم أحد المواد الداخلة في تفاعل المعايرة (قراءة السحاحة) و بما أن حجم المادة الأخرى (في الدورق) يكون معلوما و كذلك تركيز المحلول القياسي ، لذا يمكن إيجاد تركيز المجهول من القانون التالي آخذين في الاعتبار نسب التفاعل (عدد المولات) من المعادلة الموزونة:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

مثال:

تمت معايرة 10 مل من هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع حمض الكبريتيك H_2SO_4 (تركيزه 0.1 مولار) فإذا كان حجم الحامض عند نقطة التكافؤ 9 مل:

١. اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل أعلاه.
٢. احسب مولارية NaOH.

الحل:

١. نكتب المعادلة الكاملة:

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$
2mole : 1mole

٢. نحسب المولارية:

$$\frac{\text{number of mmoles of NaOH}}{\text{number of mmoles of } H_2SO_4} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4}} = \frac{2}{1}$$

$$\frac{M_{NaOH} \times 10}{0.1 \times 9} = \frac{2}{1}$$

$$M_{NaOH} = \frac{0.1 \times 9 \times 2}{10 \times 1} = 0.18\ M$$

الفصل الثاني : معايرات الأحماض والقواعد (معايرات التعادل)

Acid-Base Titrations (Neutralization Titrations)

١. مقدمة:

معايرات التعادل و التي تدعى أيضا معايرات الأحماض والقواعد هي تلك المعايرات التي تتضمن اتحاد أيونات الهيدروجين H^+ مع أيونات الهيدروكسيد OH^- لتكوين الماء.

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$
$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

و المعادلة الأيونية المختصرة هي:

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$

يمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذا النوع من المعايرات بطريقتين:

أ. استخدام دليل كيميائي (ميثيل برتقالي، مثلا) حسّاس للتغير في الرقم الهيدروجيني pH.

ب. عن طريق قياس التغير في الرقم الهيدروجيني باستخدام جهاز مقياس الرقم الهيدروجيني pH-meter.

٢. تعريف الأحماض و القواعد:

٢ ـ ١ تعريف أريهينوس Arrhenius definition:

- عُرّف الحمض من قبل أريهينوس Arrhenius بأنه المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدرونيوم Hydronium ion, H_3O^+.

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

ـ عُرّفت القاعدة من قبل أريهينوس Arrhenius بأنها المادة التي إذا ذابت في الماء أعطت أيونات الهيدروكسيد OH^-.

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

٢ ـ ٢ تعريف برونشتد و لوري Brønsted-Lowry definition:

كما رأى كل من برونشتد و لوري Brønsted and Lowry كل على انفراد تعريف الحمض و القاعدة كالآتي:

- الحمض هي مادة لديها القدرة على منح بروتونات +H.

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

حمض — بروتون — قاعدة مقابلة

- القاعدة هي المادة التي تستقبل البروتونات.

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$$

قاعدة — بروتون — حمض مقابل

ويصبح التفاعل الكلي لقاعدة وحمض كالآتي:

$$HA + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$$

حمض — قاعدة — حمض — قاعدة

٢ ـ ٣ تعريف لويس Lewis definition:

أما التعريف الشامل فهو تعريف لويس Lewis الذي عَرّف الحمض و القاعدة كالآتي:

ـ الحمض هي أي مادة لديها الميل لكسب زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron acceptor، و تسمى هذه المادة بحمض لويس Lewis acid.

ـ القاعدة هي أي مادة لديها القدرة على إعطاء زوج أو أكثر من الإلكترونات Electron donor و تسمى هذه المادة بقاعدة لويس Lewis base.

مثال:

$$H_3N: \quad + \quad BF_3 \rightarrow H_3N^+ + BF_3$$

قاعدة   حمض

٣. معايرة حامض قوي مع قاعدة قوية :

عند إجراء معايرة حمض مع قاعدة يمكن قياس التغير في الرقم الهيدروجيني pH في محلول المعايرة في فترات وذلك عند إضافة أحجام معينة من الكاشف. و المنحنى الناتج من هذين البعدين يمكن الاستفادة منه لإيجاد نقطة التعادل.

مثال نظري:

احسب الرقم الهيدروجيني لمحلول حمض الهيدروكلوريك HCl حجمه 50 مل و تركيزه 0.1 مولار تمت معايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه ٠,١ مولار (في السحاحة). و المقادير المضافة من السحاحة هي: 0 ، 20 ، 40 ، 48 ، 50 ، 51 ، 55 ، 60 ، 90 ، 100 مل.

الحل:

أ ـ حجم NaOH = 0 مل.

تركيز HCl قبل بدء المعايرة = 0.1 مولار.

$$pH = -\log[H^+]$$
$$pH = -\log(0.1)$$
$$pH = -\log(10^{-1})$$
$$pH = -(-1) = 1$$

ب ـ عند إضافة 20 مل من NaOH.

ـ أولا نحسب عدد ملمولات حمض الهيدروكلوريك المتفاعلة Reacted HCl millimoles علما بأن نسبة التفاعل بين الحمض و القاعدة هي ١:١.

$$\text{Reacted HCl (millimoles)} = 20 \times 0.1 = 2 \text{ mmoles}$$

- ثانيا نحسب عدد ملمولات HCl قبل بدء المعايرة.

$$\text{no. of HCl mmoles} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ mmoles}$$

- لذا عدد ملمولات HCl المتبقية (أي غير المتفاعلة) unreacted HCl mmoles:

$$\text{no. of unreacted HCl mmoles)} = 5\text{-}2 = 3 \text{ mmoles}$$

- تركيز HCl بالمولارية يساوي:

$$\text{Molar HCl} = \frac{\text{no. of mmoles}}{\text{volume(ml)}}$$

$$\text{Molar HCl} = \frac{3}{70} = 0.04 \text{ M}$$

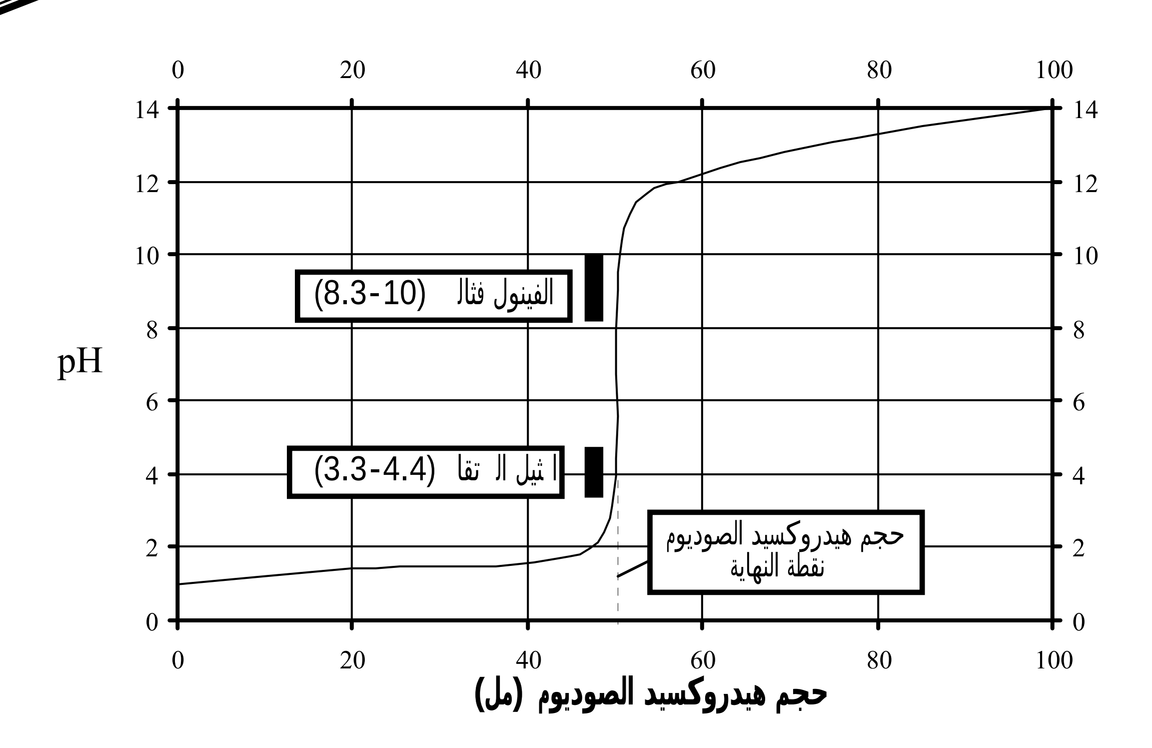
- أخيرا نحسب pH:

$$\text{pH} = -\log(0.043)$$

$$\text{pH} = -(-1.37) = 1.37$$

ملاحظة: بعد نقطة النهاية يصبح المحلول قاعدي و يحسب الرقم الهيدروجيني كالآتي: pH = 14 – pOH

و هكذا و بحسابات مماثلة يمكن الحصول على قيم الرقم الهيدروجيني pH لكل أحجام المحاليل المضافة من NaOH و الحصول على المنحنى التالي (الشكل ١):



الشكل ١ : منحنى معايرة حمض قوي HCl مع قاعدة قوية NaOH

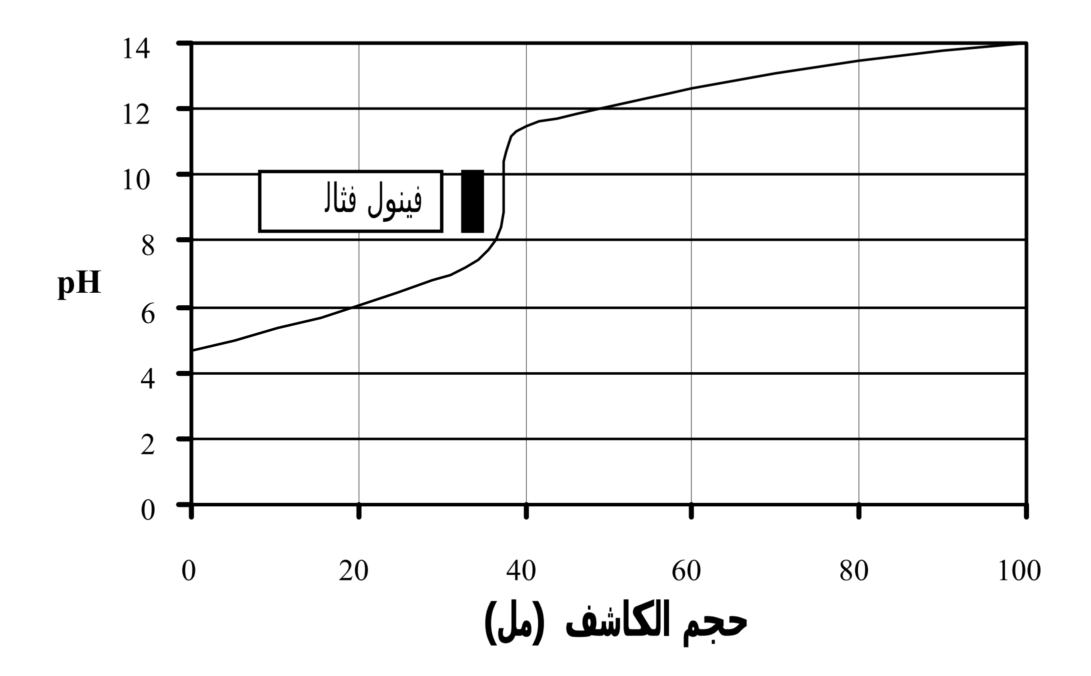
نلاحظ أن ارتفاع الرقم الهيدروجيني بطيء في بداية المعايرة ثم يرتفع فجأة بسرعة عند قرب نقطة التكافؤ Equivalence point أي النقطة التي يستهلك عندها كل حمض الهيدروكلوريك. في هذه المعايرة يمكن استعمال معظم أدلة الأحماض و القواعد للكشف عن نقطة النهاية لأن قيمة الرقم الهيدروجيني عند التعادل تتراوح ما بين 3.3 إلى 10.7. مثال للأدلة التي يمكن استخدامها : الفينولفثالين Phenolphthalein و المثيل البرتقالي Methyl Orange.

كما نلاحظ أنه عند نقطة التكافؤ يكون وسط المعايرة متعادل بسبب تواجد كلوريد الصوديوم وحده.

٤. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية :

مثال: معايرة حمض الخليك بواسطة كاشف هيدروكسيد الصوديوم (الشكل ٢).

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$



الشكل ٢: منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

تظهر نقطة التكافؤ عندما يتحول الحمض الضعيف (حمض الخليك) إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:

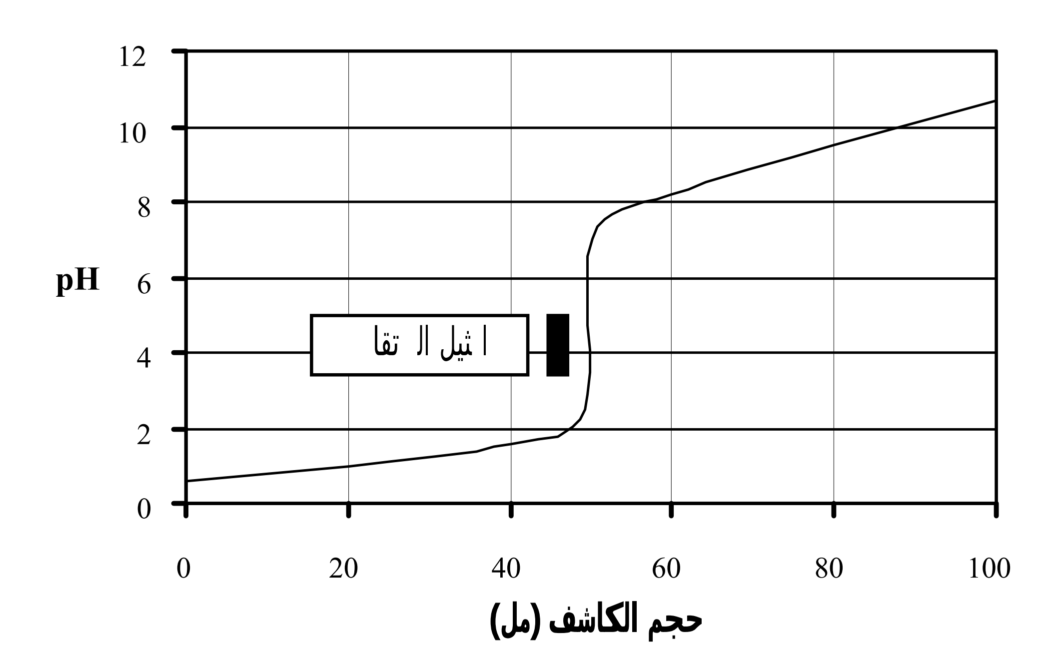
$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي كما يظهر من المنحنى فإن التغير في الرقم الهيدروجيني يمتد من 7.7 إلى 10.7 (محلول قاعدي) و نلاحظ كذلك أن دليل الفينولفثالين هو الدليل المناسب بينما لا يصلح المثيل البرتقالي لأنه خارج عن مدى المنحنى.

٥. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة هيدروكسيد الأمونيوم بواسطة حمض الهيدروكلوريك (الشكل ٣).

$$NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$$



الشكل ٣: منحنى معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

يظهر واضحا من المنحنى أن نقطة التكافؤ تقع في الجزء الحمضي و ذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء كما يلي و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة الآتية:

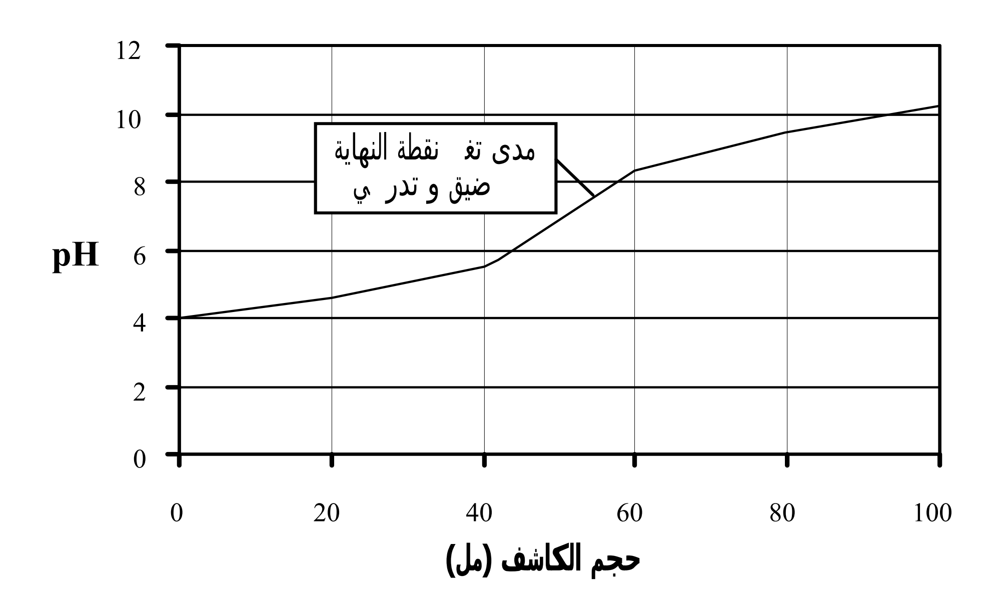
$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

في هذه الحالة نلاحظ أن دليل المثيل البرتقالي هو الدليل المناسب و لا يمكن استخدام دليل الفينولفثالين لأنه خارج مدى المنحنى.

٦. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة:

مثال: معايرة حمض الخليك CH_3COOH بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH (الشكل ٤).

$$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$$



الشكل ٤: منحنى معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

هنا نلاحظ أن مدى التغير في الرقم الهيدروجيني ضيق حيث لا يمكن استخدام الأدلة البسيطة وعادة ما يستخدم خليط من الأدلة مثل الأزرق المتعادل Neutral blue مع أزرق الميثيلين Methylene blue.

٧. أدلة معايرات الأحماض والقواعد:

يمكن تعريف أدلة الأحماض والقواعد بأنها حوامض أو قواعد ضعيفة و أنها تغير ألوانها ضمن مدى محدد من الأرقام الهيدروجينية و ذلك عند إضافة حامض أو قاعدة.

لفهم كيفية عمل أدلة الأحماض و القواعد يجب مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.

٧ ـ ١ قانون الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium law:

قانون الاتزان الكيميائي: إن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب تناسبا طرديا مع حاصل ضرب تراكيز المواد المتفاعلة و عند الاتزان الكيميائي تكون سرعة التفاعل الأمامي و التفاعل العكسي متساويتين عند درجة حرارة ثابتة.

نفترض أن لدينا التفاعل العكسي التالي:

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

حيث أن: A و B هي المواد المتفاعلة (للتفاعل الأمامي) و C و D هي النواتج (المواد المتفاعلة في التفاعل العكسي).

من قانون الاتزان الكيميائي يمكن كتابة الآتي:

$$v_1 = k_1 \times [A] \times [B]$$
$$v_2 = k_2 \times [C] \times [D]$$

حيث أن k_1 و k_2 هي ثوابت الاتزان للتفاعل الطردي و التفاعل العكسي على التوالي و الأقواس المربعة تعبر عن التركيز المولاري للمواد المتفاعلة.

حسب القانون عند الاتزان الكيميائي $v_1 = v_2$:

$$k_1 \times [A] \times [B] = k_2 \times [C] \times [D]$$

$$\frac{k1}{k2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

بما أن k_1 و k_2 ثابتان فنتحصل على ثابت جديد K و الذي يسمى بثابت الاتزان الكيميائي Chemical equilibrium constant.

و إذا كان التفاعل العكسي على الشكل العام التالي:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

حيث أن a ، b ، c و d تعبر عن عدد المولات المتفاعلة.

و عليه يمكن التعبير على الاتزان الكيميائي في هذا المثال كالآتي:

$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

ملاحظة: يمكن التأثير على الاتزان الكيميائي بواسطة عوامل خارجية و التي تؤثر على الاتزان بتغيّر في اتجاه التفاعل حتى يُسترجع الاتزان من جديد. حسب مبدأ لي شاتليه Le Chatelier العوامل التي تؤثر على الاتزان الكيميائي هي: الحرارة ، الضغط و التركيز.

٧ ـ ٢ تفسير عمل أدلة التعادل:

تتأين هذه الأدلة بمقدار معين في الماء، مثال دليل حمضي:

$$H_{In} \rightleftharpoons H^{+} + In^{-}$$

لون أ (جزيء الدليل)   لون ب (آنيون الدليل)

وكأي حامض ضعيف يمكن كتابة ثابت الاتزان كالآتي:

$$K_{In} = \frac{[H^{+}]\times[In^{-}]}{[H_{In}]}$$

هذا الاتزان يتأثر بأقل الكميات من أيونات H^{+} و OH^{-}.

مثال:

ـ عند إضافة كميات قليلة من الحمض H^{+} يرتفع تركيز H^{+}. لذا يندفع التفاعل نحو اليسار فيقل تركيز In^{-} وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (أ).

$$H_{In} \rightleftharpoons H^{+} + In^{-}$$

لون (أ) H^{+} المضاف   لون (ب)

ـ عند إضافة OH^{-} يتفاعل هذا الأخير مع H^{+} لذا يندفع التفاعل نحو اليمين فيقل تركيز H_{In} وكذلك اللون الخاص به وعليه يكون اللون السائد هو اللون (ب).

$$H_{In} \rightleftharpoons H^{+} + In^{-}$$

لون (أ) OH^{-} مضاف   لون (ب)

مثال: وضح كيف يصبح لون محلول ما عندما يضاف إليه دليل الميثيل البرتقالي في وسط قاعدي و في وسط حامضي ، علما بأن دليل الميثيل البرتقالي قاعدة ضعيفة.

الحل:

المثيل البرتقالي دليل قاعدي يتفكك كما يلي:

$$OH_{In} \rightleftharpoons OH^- + In^+$$

لون أصفر برتقالي   لون أحمر

- عند إضافة المثيل البرتقالي إلى وسط حامضي: يتفاعل H^+ مع OH^- ليعطي الماء و يندفع التفاعل إلى اليمين فيقل تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و لذا يقل لونه ، و يزداد تركيز In^+ وبالتالي يزداد لونه و لهذا يصبح لون المحلول أحمر.
- عند إضافة المثيل البرتقالي إلى وسط قاعدي: يرتفع تركيز أيونات OH^- التي تتحد مع In^+ ويندفع التفاعل إلى اليسار و يزداد تركيز الدليل غير المتفكك OH_{In} و كذلك لونه و لهذا يصبح لون المحلول أصفر برتقالياً.

٧ ـ ٣ ـ أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل:

يوضح الجدول ١ أمثلة لأهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل.

الجدول (١): أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل

الدليل	مدى الدليل	اللون في وسط حمض	اللون في وسط قاعدي
Methyl yellow الميثيل الأصفر	2.9 – 4.0	أحمر	أصفر
Methyl orange الميثيل البرتقالي	3.1 – 4.4	أحمر	أصفر برتقالي
Phenol red الفينول الأحمر	6.8 – 8.4	أصفر	أحمر
Phenolphthalein الفينولفتالين	8.3 – 10.0	عديم اللون	أحمر وردي
Cresol red كريسول أحمر	7.2 – 8.8	أصفر	أحمر

الفصل الثالث: معايرات الترسيب

Precipitation Titrations

١. مقدمة:

في هذا النوع من المعايرات يكون أحد نواتج التفاعل شحيح الذوبان في الماء مكونا راسبا و يرمز لهذا الناتج عادة بسهم متجه إلى الأسفل ↓. يمثل A في المثال العام التالي الكاشف ، B المادة المراد تقديرها و C الراسب.

$$A + B \rightarrow C\downarrow + D$$

راسب

فمثلا عند معايرة محلول الكلوريد بمحلول قياسي من نترات الفضة Silver nitrate, $AgNO_3$ يتكون راسب من كلوريد الفضة Silver chloride, AgCl:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

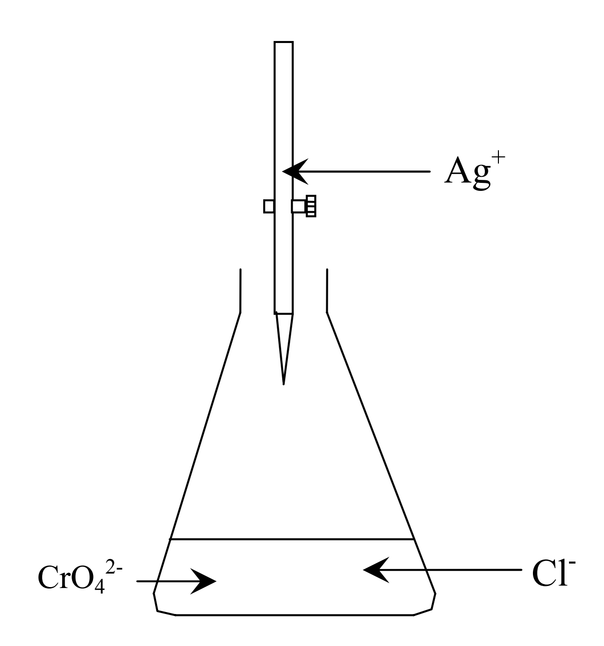
طالما أن كلوريد الفضة يترسب فإنه يخرج من التفاعل لذلك يسرع اتجاه التفاعل لليمين إلى أن يتم ترسيب الفضة في شكل كلوريد.

٢. المعايرات التي تتضمن الفضة:

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها أيونات الفضة. هذه الطرق هي: طريقة موهر Mohr's method ، طريقة فولهارد Volhard's method و طريقة فاجان Fajan's method.

٢ - ١ طريقة موهر Mohr's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل أيون الكرومات Chromate ion, CrO_4^{2-} و الذي يتفاعل مع الفضة (المضاف من السحاحة) عند نقطة التكافؤ و يكوّن راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من الفضة. و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد و البروميد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة (الشكل ١).



الشكل ١: طريقة موهر Mohr's method.

ـ قبل نقطة التكافؤ، فإن أي إضافة من نترات الفضة (في السحاحة) على محلول الكلوريد مثلا (في الدورق) يؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذات اللون الأبيض. و يترسب كلوريد الفضة أولا بسبب أن حاصل إذابته أقل من حاصل إذابة كرومات الفضة.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \qquad (1)$$

ـ عند نقطة التكافؤ، أي بعد ترسيب كل أيونات الكلوريد من المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيونات الفضة سوف ترسب أيونات الكرومات (الدليل) على هيئة كرومات الفضة (راسب أحمر) و التي تدل على نقطة النهاية علما بأن المعادلة رقم (1) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (2) تمثل تفاعل الدليل.

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow \qquad (2)$$

ملاحظات هامة عن طريقة موهر:

يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 7\text{-}8$ و ذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى و هي البيكرومات مما يؤدي إلى نقصان في كمية الدليل.

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

ب. إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة و هذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعاير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.

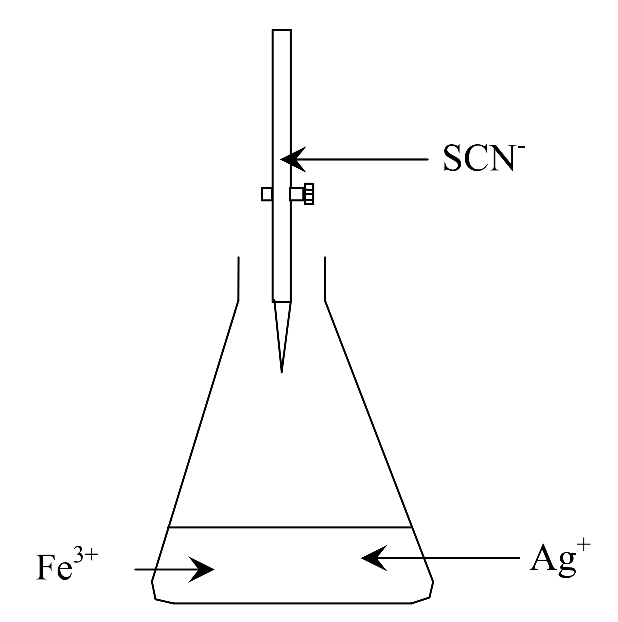
$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH$$

٢ ـ ٢ طريقة فولهارد Volhard's method:

يستخدم في هذه الطريقة دليل الحديد الثلاثي Fe^{3+} للكشف عن نقطة النهاية و الذي يتفاعل مع أيونات الثيوسيانات $Thiocyanate\ ion,\ SCN^-$ (المضاف من السحاحة) و عند نهاية المعايرة يتكون راسب أحمر قاتم مع أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات. تجرى معايرات فولهارد في وسط حامضي لمنع ترسب الحديد على شكل هيدروكسيد.

٢ ـ ٢ ـ ١ الطريقة المباشرة:

في هذه الطريقة يستخدم أيون الثيوسيانات القياسي لتقدير الفضة (الشكل ٢).



الشكل ٢ : طريقة فولهارد المباشرة لتقدير الفضة بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات.

أ. قبل نقطة التكافؤ ، فإن أي إضافة من أيون الثيوسيانات (في السحاحة) يتفاعل مع أيونات الفضة Ag^+ و يتكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.

$$SCN^- + Ag^+ \rightarrow AgSCN\downarrow \qquad (3)$$

راسب أبيض

ب. عند نقطة التكافؤ، أي بعد ترسيب كل أيونات Ag^+ في المحلول فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات Fe^{3+} (الدليل) حسب التفاعل التالي:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}\downarrow \qquad (4)$$

أصفر أو بني قاتم — أحمر قاتم

علما بأن المعادلة رقم (3) تمثل تفاعل المعايرة و المعادلة رقم (٤) تمثل تفاعل الدليل.

٢ ـ ٢ ـ ٢ الطريقة الغير مباشرة:

تستخدم هذه الطريقة لتقدير الهاليدات Halides مثل الكلوريد Cl^- ,Chloride، البروميد Br^- ,Bromide و كذلك الثيوسيانات SCN^- ,Thiocyanate . في هذه الطريقة تضاف كمية معلومة من نترات الفضة القياسي لمحلول العينة المراد تحليلها (Cl^- مثلا). و يكون حجم نترات الفضة المضاف أكبر مما نحتاجه لترسيب المادة المراد تقديرها (أي كمية زائدة).

Ag^+ (نترات الفضة قياسي بكمية زائدة) $+ Cl^- \rightarrow AgCl(s) + Ag^+$ (كمية زائدة)

و هذا التفاعل يمثل التفاعل الأول في المعايرة..

الكمية الزائدة من التفاعل أعلاه تعاير بمعايرة خلفية Back titration من أيون الثيوسيانات القياسي.

ـ تفاعل المعايرة الخلفية:

$SCN^- + Ag^+$ (كمية زائدة) $\rightarrow AgSCN(s)$

عند نقطة التكافؤ فإن أول قطرة زائدة من أيون الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيون الحديد الثلاثي (الدليل) حسب التفاعل التالي:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}$$

أصفر أو بني قاتم — أحمر قاتم

ـ ملاحظة: يجب ترشيح و إبعاد راسب كلوريد الفضة من تفاعل المعايرة الأولى قبل إجراء المعايرة الخلفية

و يمكن معرفة حسابات المعايرة الخلفية من المثال التالي:

مثال ١: تم تحليل عينة لتقدير الكلوريد بطريقة فولهارد ، حيث أضيف ٤٠ مل من نترات الفضة (كمية زائدة) بتركيز 0.1234 مولار إلى محلول العينة ثم تمت معايرة نترات الفضة الفائضة باستخدام الثيوسيانات (معايرة خلفية) و كان حجم الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ 12.2 مل علما بأن مولارية Molarity الثيوسيانات تساوي 0.0930 مولار. احسب عدد ملمولات Millimoles الكلوريد في العينة ثم احسب النسبة المئوية إذا كان وزن العينة 300 ملجم.

الحل:

يجب أولا وضع قانون عام لهذا النوع من المعايرات الخلفية بالخطوات التالية:

(أ) $aA + bB \rightarrow$ نواتج $+ dA$

aA (الكاشف) ، bB (المادة المراد تحليلها) ، dA (كمية فائضة)

(ب) $cC + dA \rightarrow$ نواتج

cC (الكاشف) ، dA (كمية فائضة من A)

يحسب عدد ملمولات المادة A الذي تم تفاعلها مع المادة B يمكن حسابه كالآتي:

$$\text{Number millimoles A} = (\text{volume A} \times \text{Molar A}) - (\text{volume C} \times \text{molar C})$$

$$\text{Number millimoles B} = \text{number millimoles A} \times \frac{b}{a}$$

$$\%B = \frac{\text{Number millimoles A} \times \frac{b}{a} \times \text{atomic weight A} \times 100}{\text{Sample weight}}$$

في المثال أعلاه: A: نترات الفضة ، B: الكلوريد ، C: الثيوسيانات.

يحسب عدد ملمولات نترات الفضة المتفاعل مع الكلوريد كالتالي:

$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = (40 \times 0.1234) - (12.2 \times 0.093)$$
$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 4.94 - 1.13$$
$$\text{Number millimoles AgNO}_3 = 3.81 \text{ millimoles}$$

عدد ملمولات الكلوريد:

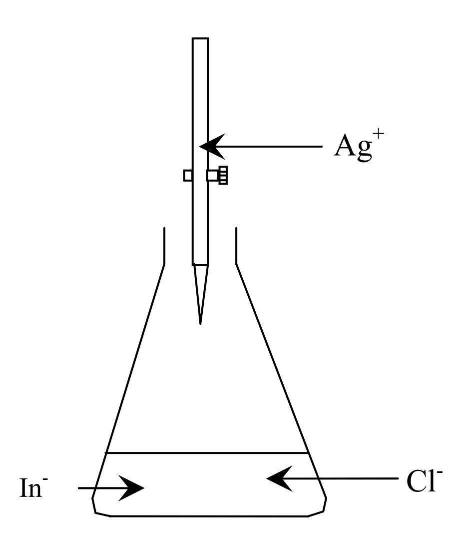
$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \times \frac{1}{1}$$
$$\text{Number millimoles Cl}^- = 3.81 \text{ millimoles}$$

النسبة المئوية للكلوريد:

$$\% \text{ Cl}^- = \frac{3.81 \times 35.4 \times 100}{300}$$
$$\% \text{ Cl}^- = 44.96\%$$

٢ ـ ٣ طريقة فاجان Fajan's method:

الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ و لا يحدث له تفاعل مع المحلول المعاير كما في حالة أدلة طريقة موهر و فولهارد (الشكل ٣).



الشكل ٣: طريقة فاجان لتقدير الكلوريد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة

ـ يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة الذي يحتوي أيضا على آنيون الدليل In^-.

ـ قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا تكون Cl^- هي الطبقة االأولية الممتزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتنافر مع آنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالصوديوم (الشكل ٤).

الطبقة الثانوية	Na^+ Na^+ Na^+ Na^+ Na^+ Na^+
الطبقة الأولية	Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^- Cl^-
الراسب	Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+

الشكل ٤ : ترتيب الطبقات قبل نقطة التكافؤ

ـ بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل AgCl فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^+ من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^- هي الطبقة الثانوية الممتزة (الشكل ٥).

الطبقة الثانوية	In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^- In^-
الطبقة الأولية	Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+ Ag^+
الراسب	Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+ Cl^- Ag^+

الشكل ٥ : امتزاز الدليل على سطح الراسب بعد نقطة التكافؤ

و بما أن لون الدليل الممتز يختلف عن لون الدليل غير الممتز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

الفصل الرابع: معايرات الأكسدة والاختزال

Reduction-Oxidation Titrations

١. مقدمة:

في معايرات الأكسدة و الاختزال يتم معايرة عامل مؤكسد بعامل مختزل أو العكس و في هذا النوع من التفاعلات تحدث انتقالات إلكترونية بين هذه المواد المتفاعلة و يؤدي هذا إلى تغير في عدد الأكسدة لبعض العناصر الداخلة في الصيغة الكيميائية للعامل المؤكسد و العامل المختزل. يتم إنجاز هذا النوع من المعايرات مستخدما الأدلة المرئية أو جهاز قياس الجهد بغرض معرفة نقطة النهاية. لمعايرات الأكسدة و الاختزال تطبيقات مفيدة و متعددة.

في هذا الفصل سيُعطى للطالب ، أولا ، مراجعة للمفاهيم التالية: (أ) تعريف الأكسدة و الاختزال، (ب) العامل المؤكسد و العامل المختزل، (ج) عدد الأكسدة، (د) طريقة وزن المعادلات النصفية و (هـ) كيفية كتابة المعادلات الكاملة لتفاعلي الأكسدة و الاختزال. ثانيا ستناقش المواضيع التالية: (أ) العوامل المؤكسدة و المختزلة و تطبيقاتها ، (ب) أنواع الأدلة المستخدمة في معايرات الأكسدة و الاختزال.

٢. تعريف الأكسدة و الاختزال Oxidation and reduction:

٢ ـ ١ الأكسدة Oxidation:

الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكتروناً واحداً أو أكثر، أي أن الأكسدة هي الزيادة في عدد الأكسدة.

مثال:

$$Zn^{o} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$

٢ ـ ٢ الاختزال Reduction:

الاختزال هي عملية اكتساب العنصر إلكتروناً واحداً أو أكثر، أي أن الاختزال هو نقصان في عدد الأكسدة.

مثال:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{o}$$

٣. العامل المؤكسد و العامل المختزل Oxidizing and reducing agents:

٣ ـ ١ العامل المؤكسد Oxidizing agent:

العامل المؤكسد هو المادة التي لها ميل لاكتساب الإلكترونات أي أنها تؤكسد المواد المتفاعلة معها و يحدث له اختزال في نفس الوقت و سوف نستعرض بعض الأمثلة الشائعة في المعايرات في الفقرات القادمة.

$$A_{ox} + ne^- \rightarrow A_{red}$$

٣ ـ ٢ العامل المختزل Reducing agent:

العامل المختزل هو المادة التي لها ميل لفقد إلكترونات أي أنها تختزل المواد المتفاعلة معها و يحدث له أكسدة.

$$B_{red} \rightarrow B_{ox} + ne^-$$

٤. عدد الأكسدة Oxidation number:

عدد الأكسدة يساوي الشحنة الموجودة على الأيون و من السهل تحديد عدد الأكسدة في الأيونات أحادية الذرة مثل Fe^{2+} و S^{2-} غير أن تحديد عدد الأكسدة ليس بهذه السهولة بالنسبة للأيونات متعددة الذرات. لتحديد عدد الأكسدة نتبع القواعد التالية:

أ. عدد الأكسدة للعناصر النقية على أي حال كانت هو دائما يساوي صفراً مثال ذلك Ar, Cl_2 , P_4 و S_8.

ب. عدد الأكسدة لعنصر الأوكسيجين في جميع مركباتة يساوي (2-) ماعدا في فوق الأكاسيد (Peroxides) فهو (1-).

أمثلة لـ (2-): H_2O, Fe_2O_3

أمثلة لـ (1-): H_2O_2, Na_2O_2

ج. عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته يساوي (1+) ماعدا في مركباته مع الفلزات فهو (1-).

أمثلة لـ (1+): H_2S, NH_3

أمثلة لـ (1-): BaH_2, LiH

د. يتم حساب عدد الأكسدة لجميع العناصر الأخرى بحيث يكون مجموع أعداد الأكسدة للذرات المكونة للمركب أو الأيون مساويا لشحنة المركب أو الأيون.

مثال ١: احسب عدد الأكسدة لـ Cl في أيون البيروكلورات Perchlorate ClO_4^-.

الحل:

نفترض x = عدد الأكسدة لـ Cl.

$$(4*-2) + x = -1$$
$$(-8) + x = -1$$
$$x = +7$$

مثال ٢: احسب عدد الأكسدة لـ Cr في أيون البيكرومات Dichromate $Cr_2O_7^{2-}$.

الحل:

نفترض x = عدد الأكسدة لـ Cr.

$$(2x) + (7*-2) = -2$$
$$2x - 14 = -2$$
$$2x = -2 + 14$$
$$2x = +12$$
$$x = +6$$

٥. **المعادلات النصفية** Half-equations:

٥ ـ ١ أمثلة لمعادلات نصفية:

$$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$$
$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

$$Cl_2 \rightarrow Cl^-$$
$$Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$$
$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

٥ ـ ٢ في وسط حمضي:

- أيون البرمنجنات Permanganate ion (MnO_4^-):

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

- أيون البيكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) Dichromate ion:

$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

٥ ـ ٣ استخدام المعادلات النصفية للحصول على معادلة كاملة:

مثال ١: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

$$I_2 \rightarrow I^-$$
$$S_2O_3^{-2} \rightarrow S_4O_6^{2-}$$
$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \qquad (i)$$
$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2e^- \qquad (ii)$$

بجمع (i) و (ii) نتحصل على:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2I^-$$

مثال ٢: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

الحل:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (i)$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad (ii)$$

بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:

$$5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^- \qquad (iii)$$

و بجمع (i) و (iii) نتحصل على الآتي:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

مثال ٣: اكتب المعادلة الكاملة فيما يلي:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$C_2O_4^{2-} \rightarrow CO_2$$

الحل:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (i)$$
$$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^- \qquad (ii)$$

بضرب (i) في ٢ و بضرب (ii) في ٥ نتحصل على الآتي:

$$2MnO^-_4 + 16H^+ + 10e^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad (iii)$$
$$5C_2O_4^{2-} \rightarrow 10CO_2 + 10e^- \qquad (iv)$$

بجمع (iii) و (iv) نتحصل على:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

مثال ٤ : اكتب التفاعل الكامل فيما يلي:

$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

الحل:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (i)$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad (ii)$$

بضرب (ii) في ٦ نتحصل على:

$$6Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6e^- \qquad (iii)$$

بجمع(i) و (iii) نتحصل على:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

٦. منحنيات معايرات الأكسدة والاختزال:

نأخذ مثلا معايرة 100 مل من Fe^{2+} تركيزه ٠,١ مولار مع Ce^{4+} تركيزه ٠,١ مولار. أحجام السيريوم المضافة هي: ١٠، ٥٠، ٩٠، ٩٩، ٩٩,٩٩، ١٠٠,١، ١٠١، ١١٠، ١٩٠ (مل). لمناقشة ورسم هذا النوع من المنحنيات لابد من الرجوع لمعادلة نيرنست Nernst equation.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$
$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

E = الجهد في التركيز المعين، E^0 = الجهد القياسي، R = ثابت الغاز $8.314 \ JK^{-1}mol^{-1}$، [Ox] = تركيز الجزء المؤكسد، [Red] = تركيز الجزء المختزل، F = ثابت فاراداي 96485 C (coulombs) ، T = درجة الحرارة المطلقة (298) ، ln = اللوغاريتم الطبيعي = $\log_{2.303}$، n = عدد الإلكترونات.

في هذا المثال:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \ [E^0 = 0.75V]$$
$$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+} \ [E^0 = 1.45V]$$

في هذا المثال لدينا نظامين:

١. النظام $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.0591}{1} \log \frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$$

٣. النظام $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$

$$E_1 = E_2^0 + \frac{0.0591}{1}\log\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

لجهد E_1	حجم السيريوم الرباعي (مل)
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 10/90, E_1 = 0.69$	10
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 50/50, E_1 = 0.75$	50
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 90/10, E_1 = 0.81$	90
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99/1, E_1 = 0.87$	99
$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 99.99/0.1, E_1 = 0.93$	99.99

عند نقطة النهاية:

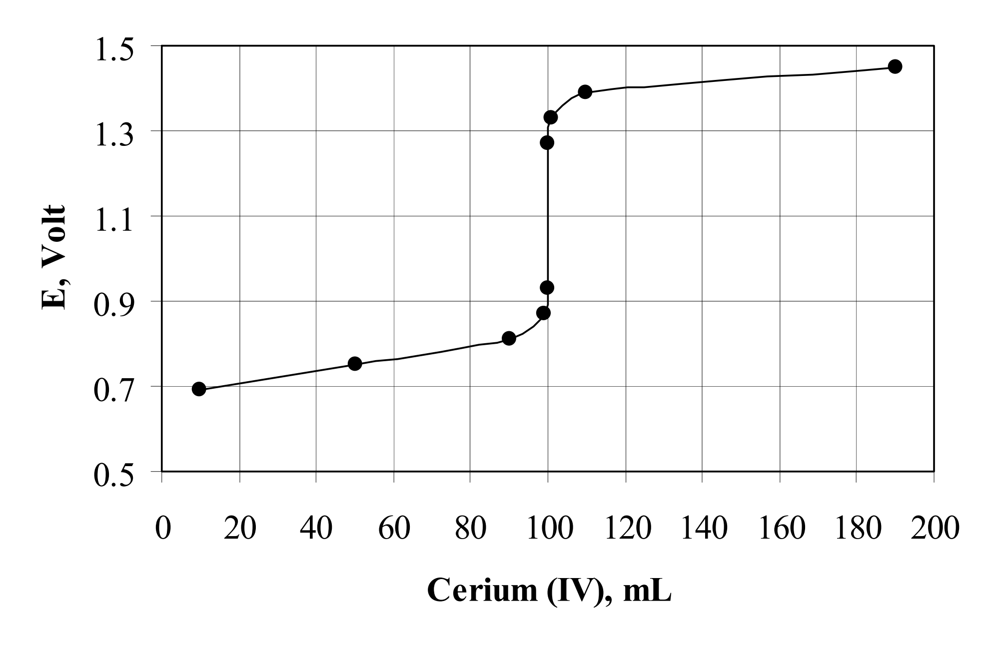
$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ و $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$

$$\frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.75 + 1.45}{2} = 1.10 \text{ V}$$

- عند إضافة Ce^{4+} من السحاحة بعد نقطة النهاية يرتفع $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$.

الجهد E_2	حجم السيريوم الرباعي (مل)
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 0.1/100, E_2 = 1.27$	100.1
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 1/100, E_2 = 1.33$	101
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 10/100, E_2 = 1.39$	110
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 90/100, E_2 = 1.45$	190

من نتائج الحسابات السابقة يمكن الحصول على رسم المنحنى التالي (الشكل ١):



الشكل ١: العلاقة بين حجم Ce^{4+} المضاف و جهد المعايرة

٧. العوامل المؤكسدة و طبيعتها:

٧ ـ ١ برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate:

برمنجنات البوتاسيوم هو عامل مؤكسد قوي و هو من أكثر العوامل المؤكسدة و المستخدمة في المختبرات لكنه في نفس الوقت لا يعتبر مادة قياسية أولية، و ذلك لأنها تحتوي على 2 % من ثاني أكسيد المنجنيز كشوائب كما أنه يتحلل تدريجيا عند التخزين. لذا يجب تعييره Standardization بواسطة حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي Fe^{2+}. و يتم اختزال البرمنجنات إلى مكونات مختلفة حسب وسط التفاعل.

أ. في وسط حمضي:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

ب. في وسط متعادل يميل قليلا للقاعدية:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

ج. في وسط قاعدي قوي:

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$

طريقة تحضير محلول برمنجنات البوتاسيوم:

١. توزن الكمية المطلوبة في ساعة زجاجة و يتم نقلها إلى كأس سعة 1500 مل.
٢. يضاف حوالي لتر من الماء ثم يتم التسخين حتى الغليان لفترة نصف ساعة.
٣. يبرّد المحلول ثم يرشّح خلال صوف زجاجي أو بوتقة زجاجية ملبدة لإزالة الشوائب (لا يتم ترشيحه خلال ورق الترشيح لأنه يقوم باختزال البرمنجنات).
٤. يجمع الرشيح في وعاء تم غسله مسبقا بمخلوط حمض الكروم.
٥. يحفظ محلول البرمنجنات في مكان بعيد عن ضوء الشمس و الأفضل استخدام زجاجة بنية اللون.
٦. يتم تعيير محلول البرمنجنات للتأكد من مولاريته الحقيقية (مادة قياسية ثانوية) باستخدام حمض الأوكساليك أو الحديد الثنائي.

٧ـ٢ السيريوم الرباعي (Cerium (IV:

السيريوم الرباعي عامل مؤكسد قوي في وسط حمض الكبريتيك و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

يمتاز عن البرمنجنات في أنه لا يؤكسد أيون الكلوريد و أن ناتج تفاعله كما في المعادلة أعلاه فقط بصرف النظر عن الرقم الهيدروجيني للمحلول. تطبيقات البرمنجنات و السيريوم متشابهة و بالذات في الوسط الحمضي ، حيث يستخدمان في معايرة Sn , H_2O_2 , Fe , V , Mo, W , Ti , U و حمض الأكساليك.

٧ـ٣ بيكرومات البوتاسيوم Potassium dichromate:

قوة أكسدة بيكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ أقل من البرمنجنات و لكنها تعتبر مادة قياسية أولية و تستخدم في وسط حمضي (حمض كبريتيك مخفف أو حمض كلوريد الهيدروجين). و يتم اختزاله حسب التفاعل التالي:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

من تطبيقاته الهامة تقدير الحديد في وسط حمض الهيدروكلوريك.

٧ ـ ٤ برومات البوتاسيوم Potassium bromate:

تعتبر برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ مادة قياسية أولية و لكنها غالبا ما تستخدم في المعايرات الغير مباشرة و يعتبر مصدراً مهما للبروم Br_2 حسب التفاعل التالي:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + H_2O$$

من التطبيقات الهامة لهذه المادة تحليل المواد العضوية التي تتفاعل مع البروم Br_2 ، حيث تضاف كمية زائدة من محلول قياسي من برومات البوتاسيوم لمحلول المادة المراد تحليلها و يضاف أيضا كمية زائدة من بروميد البوتاسيوم KBr ، و بعد تحويل الوسط إلى حمض يُترك المحلول لفترة زمنية حتى تمام تفاعل البروم مع المادة العضوية المراد تحليلها. لتقدير البروم الزائد بعد التفاعل يضاف إلى وسط التفاعل كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI و يحدث التفاعل التالي:

$$2I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2Br^-$$

اليود الناتج يتم تقديره بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ حيث يكون تركيز اليود معادلا لتركيز البروم و الذي بدوره يعادل تركيز الحمض العضوي المراد تحليله.

٧ ـ ٥ اليود Iodine:

يعتبر اليود مادة أولية و يمكن تنقيته عند الضرورة بواسطة التسامي و لأن اليود شحيح الذوبان فيضاف إليه يوديد البوتاسيوم Potassium iodide, KI مما يساعد على ذوبانه مكونا أيون اليود الثلاثي I_3^- و يمكن استخدام اليود في المعايرات بطريقتين و هما : الطرق المباشرة و الغير مباشرة.

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

أ ـ الطرق المباشرة Direct methods (Iodimetric methods):

لكونه عاملا مؤكسدا ضعيفا فإن تطبيقاته محدودة و من هذه التطبيقات تقدير As(III) ، Sb(III) ، Sn(II) ، H_2S ، SO_3^{2-} و أيضا تقدير الماء في المواد العضوية بواسطة طريقة كارل ـ فيشر ويتم تطبيقاته المباشرة في وسط متعادل أو حمضي.

ب ـ الطرق الغير مباشرة (Indirect methods (Iodometric methods:

في هذه الحالة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم حسب التفاعل التالي:

$$A_{ox} + I^- \rightarrow A_{red} + I_2$$

علما بأن A يمثل المادة المراد تحليلها.

ثم يعاير اليود المتحرر مع ثيوكبريتات الصوديوم كما في التفاعل التالي:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

و من تطبيقات هذه الطريقة تقدير تركيز $Cr_2O_7^{2-}$ ، Cl_2 ، Br_2 ، ClO^- ، Cu^{2+} و Cr^{3+}.

مثال على طرق اليود الغير مباشرة:

عينة وزنها 0.2 جم بها مادة الكروم Cr^{3+} تمت أكسدتها إلى البيكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ ، ثم أضيف إليها كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم KI ، اليود المتحرر (لتفاعل اليوديد I^- مع البيكرومات) تمت معايرته مع الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ القياسي تركيزه 0.1 مولار فإن كان حجم الثيوكبريتات عند نقطة التكافؤ يساوي 22.15 مل، احسب عدد مولات الكروم ثم احسب النسبة المئوية.

الحل:

قبل البدء بالحل لابد من كتابة المعادلات و وزنها لمعرفة عدد المولات المتفاعلة:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (i)$$
$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \quad (ii)$$

بضرب المعادلة (ii) × 3 و جمعها نحصل على المعادلة التالية:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 \quad (iii)$$

المعادلة رقم (iii) تمثل تفاعل البيكرومات مع يوديد البوتاسيوم KI قبل المعايرة. أما المعادلة التالية فتمثل تفاعل المعايرة:

$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^- \qquad (iv)$$
$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^- \qquad (v)$$

بجمع (iv) و (v) نحصل على:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \qquad (vi)$$

نسب التفاعل قبل المعايرة و بعدها يكون كما يلي:

$$2Cr^{3+} \equiv Cr_2O_7^{2-} \equiv 3I_2 \equiv 6S_2O_3^{2-}$$

و عليه يكون:

Cr^{3+} : $S_2O_3^{2-}$
2 : 6
1 : 3

لحساب عدد مولات الكروم نحسب أولا عدد مولات $S_2O_3^{2-}$.

$$\text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles } = \frac{22.15}{1000} \times 0.1$$
$$\text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles } = 2.215 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

ثانيا نحسب عدد مولات Cr^{3+}.

$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times \text{number of } S_2O_3^{2-} \text{ moles}$$
$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = \frac{1}{3} \times 2.215 \times 10^{-3}$$
$$\text{number of } Cr^{3+} \text{ moles} = 7.38 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

نحسب الآن النسبة المئوية للكروم:

$$Cr^{3+}\ (\%) = \frac{\text{number of moles} \times \text{atomic weight} \times 100}{\text{sample weight (g)}}$$

$$Cr^{3+}\ (\%) = \frac{7.38 \times 10^{-4} \times 52.0 \times 100}{0.2}$$

$$Cr^{3+}\ (\%) = 19.19\%$$

٨. العوامل المختزلة و تطبيقاتها Reducing agents and their applications:

يجب ملاحظة أن معظم العوامل المختزلة تتفاعل مع الأكسجين الجوي و تتم أكسدتها، أي أنها غير ثابتة. لذا لا تستخدم في التقدير المباشر للعوامل المؤكسدة بل تستخدم غالبا في طرق التقدير الغير مباشرة و من هذه العوامل:

٨ ـ ١ محاليل الحديد الثنائي Iron (II):

يتم تحضيره غالبا من كبريتات الحديد الثنائي الأمونية $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ و لأن Fe^{2+} يتأكسد بسهولة بالأكسجين في المحاليل المتعادلة لذا يتم تحضيره في وسط حمضي (0.5 مولار من حمض الكبريتيك) علما بأن هذا يكون ثابتا ربما ليوم واحد فقط.

من تطبيقاته الغير مباشرة، تقدير تركيز الكثير من المواد المؤكسدة مثل الكرومات، السيريوم، الألمنيوم و النترات، حيث تضاف كمية زائدة من Fe^{2+} القياسي للمادة المراد تقديرها ثم يتبعها معايرة ما زاد عن التفاعل مع كرومات البوتاسيوم مثلا و من ثم يتم معرفة تركيز المادة.

٨ ـ ٢ ثيوكبريتات البوتاسيوم Potassium thiosulfate:

لا يعتبر ثيوكبريتات البوتاسيوم $K_2S_2O_3$ من المواد القياسية الأولية بسبب (١) وجود ماء التبلور (٢) و لكونه يتحلل ببطء عند تخزينه. و تتم أكسدته إلى $S_4O_6^{2-}$ بفعل العوامل المؤكسدة:

$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

يتم استخدامه في الطرق الغير مباشرة حيث يستخدم في معايرات المواد المؤكسدة التي تتحرر فيها اليود.

٩. أدلة معايرات الأكسدة و الاختزال Redox titration indicators:

من الواضح أنه في معايرات الأكسدة والاختزال يمكن تعيين نقطة النهاية للمعايرات عن طريق رسم العلاقة بين الجهد وحجم المحلول كما تم توضيحه من قبل. إلا أنه من الأسهل استخدام الأدلة الكيميائية، وهناك ثلاثة أنواع: الدليل الذاتي، الأدلة النوعية و أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية.

٩ ـ ١ الدليل الذاتي Self indicator:

برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ يمتاز بلونه البنفسجي الغامق و الذي يتحول بفعل العوامل المختزلة مثل Fe^{2+} إلى Mn^{2+} عديم اللون حسب التفاعل التالي:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

لذا عند استخدام برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد في معايرات الأكسدة و الاختزال لا نحتاج إلى دليل خارجي بل نستخدم الخاصية المذكورة أعلاه كدليل ذاتي.

فعند إضافة البرمنجنات (من السحاحة) إلى محلول المادة المختزلة مثل Fe^{2+} (في الدورق) في وسط حمضي فإن المحلول سيظل عديم اللون و ذلك لتحول MnO_4^- إلى Mn^{2+} حسب التفاعل أعلاه و لكن عند نقطة النهاية (اختفاء Fe^{2+} و تحويله إلى Fe^{3+}) فإن أول قطرة زائدة من MnO_4^- سوف يحوّل لون المحلول إلى لون MnO_4^- البنفسجي دالا على نهاية المعايرة.

٩ ـ ٢ الأدلة النوعية Specific indicators:

يعتبر النشا من أشهر الأمثلة لهذا النوع من الأدلة و الذي يعطي مركباً معقداً ذا لون أسود مزرق مع اليود. هذا اللون الناتج يعطي دلالة على نهاية التفاعل في المعايرات التي يتحرر أو يختفي فيها اليود عند نقطة التكافؤ.

و من الأمثلة الأخرى أيون الثيوسيانات SCN^-. فمثلا في معايرة الحديد الثلاثي Fe^{3+} (في الدورق) مع محلول التيتانيوم Ti^{3+} (في السحاحة) نشاهد اختفاء لون الدليل الأحمر القاتم المعقد للحديد الثلاثي مع الدليل $Fe(SCN)^{2-}$ عند نقطة النهاية و ذلك بسبب أن أول قطرة زائدة من Ti^{3+} بعد نقطة التكافؤ تتفاعل مع Fe^{3+} المرتبط بـ SCN^- لذا يتفكك معقد الدليل مع Fe^{3+} حسب التفاعل التالي:

$$Fe(SCN)^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SCN^-$$

لون أحمر قاتم   عديم اللون

يجب ملاحظة أن الأدلة النوعية و الدليل الذاتي يعتمدان في عمليهما (تغيير لون الدليل) على طبيعة المادة المعايرة و المراد تحليلها و لا يعتمدان على جهد محلول المعايرة عند نقطة النهاية.

٩ ـ ٣ أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية True oxidation-reduction indicators:

هذه مواد يتغير لونها من خلال أكسدتها أو اختزالها ، أي أن لون هذه الأدلة يعتمد على جهد محلول المعايرة، علما بأن لون شكلها المؤكسد يختلف عن لون شكلها المختزل.

$$In_{ox} + ne^- \rightarrow In_{red}$$

لون (أ) لون (ب)

من أهم أنواع هذه الأدلة ، دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) و يسمى اختصارا بـ فروين و يعطى الرمز $(Phen)_3Fe^{2+}$.

هذا الدليل يتحول من شكله المؤكسد إلى شكله المختزل في جهد قدره 1.06 V و يتغير لونه من أزرق إلى أحمر.

$$(Phen)_3Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons (Phen)_3Fe^{2+} \quad (E^0 = 1.06 \text{ V})$$

أزرق باهت أحمر

و لغرض اختيار أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية لابد من توفّر شرطين و هما (١) معرفة جهد قطب الدليل القياسي و (٢) معرفة جهد تفاعل المعايرة E. فمثلا في معايرة الحديد الثنائي Fe^{2+} مع السيريوم الرباعي Ce^{4+} نجد أن جهد الخلية (المعايرة) عند نقطة التكافؤ يساوي 1.10 V ، و من الجدول التالي نجد أن الدليل المناسب لهذه المعايرة هو دليل معقد10,1 فنانثرولين الحديد (II) (فروين).

الجدول (١) : أمثلة لأدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية

اسم الدليل	لون الشكل المؤكسد	لون الشكل المختزل	E^0In
معقد ١٠,١ فنانثرولين الحديد II	أزرق	أحمر	+1.1V
حامض ثنائي فينيل أمين	أحمر بنفسجي	عديم اللون	+0.85V
المثيلين الأزرق	أزرق	عديم اللون	+0.28V

الفصل الخامس: المعايرات التي تتضمّن تكوين مركب معقّد

Complexometric Titrations

١. مقدمة:

معظم أيونات الفلزات قادرة على التفاعل مع مواد معينة تسمى بالعوامل المعقدة Complexing agents لتُكوّن مركبات مُعَقَّدة تناسقية و تتضمّن هذه التفاعلات إحلال واحد أو أكثر لجزيئات مذيب منسق مع الفلز بمجموعات أخرى تسمى المُعقِّدات Ligands (L).

$$M(H_2O)_n + L \rightarrow M(H_2O)_{n-1}L + H_2O$$

المُعقِّد L يكوّنُ إما جزيئا متعادلا أو أيوناً ويكون هنالك إحلالات متبادلة حتى يتكون المركب المُعقَّد ML_n.

يستفاد من المعايرات التي تتضمن تكوّن مركب معقد في تقدير عدد كبير من الفلزات و يتم ذلك بعملية انتقائية إما بواسطة التحكم في الرقم الهيدروجيني أو استخدام عامل حجب الذي يتفاعل مع الفلز المتداخل. و من أهم العوامل المعقِّدة المستخدمة في هذا النوع من المعايرات العامل المعقِّد إدتا و يصف هذا الفصل أنواع المعقدات ، تأثير الرقم الهيدروجيني على معايرات إدتا EDTA ، أنواع الأدلة و كذلك أنواع معايرات إدتا.

٢. أنواع المُعقِّدات:

عدد كبير من الفلزات تُكوّن مركبات معقدة في المحاليل مع مواد قابلة لمنح زوج واحد أو أكثر من الإلكترونات. يسمى الفلز المستقبل لأزواج الإلكترونات بحمض لويس Lewis acid ، و المادة المانحة لأزواج الإلكترونات بقاعدة لويس Lewis base و التي تسمى أيضا بالمعقِّدات Ligands.

٢ ـ ١ المُعقِّدات أحادية السن Unidentate ligands:

المُعقِّدات التي تحتوي على مجموعة واحدة فقط قادرة على منح زوج من الإلكترونات تسمى بالمعقدات أحادية السن مثال ذلك H_2O: و NH_3: و ترتبط بالأيون الفلزي بواسطة رابطة تناسقية واحدة فقط.

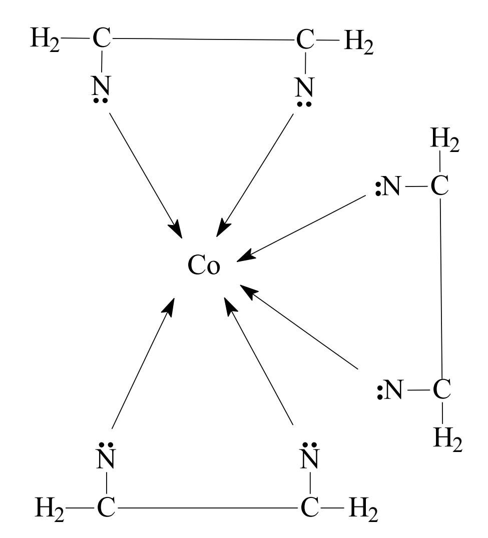
$$H_3N: + M \rightarrow H_3N: \rightarrow M$$

٢ ـ ٢ المعقِّدات ثنائية السن Bidentate ligands:

المُعقِّدات التي تحتوي على مجموعتين مانحتين للإلكترونات تسمى بالمعقدات ثنائية السن. مثال ذلك إثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine (الشكل ١) و الذي يرتبط بالأيون الفلزي بواسطة رابطتين تناسقيتين (الشكل ٢). تسمى عملية تكوين حلقة حول أيون الفلز بالكِلابية Chelation و تسمى العوامل القابلة على منح زوجين أو أكثر من الإلكترونات بالعوامل الكلابية Chelating agents.

$$\begin{array}{ccc} H_2-\overset{}{C} & \text{———} & C-H_2 \\ | & & | \\ \ddot{N} & & \ddot{N} \end{array}$$

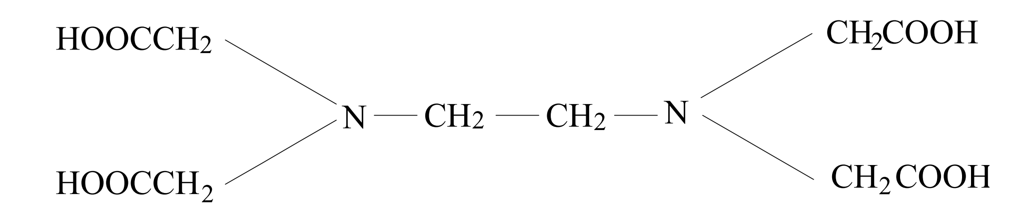
الشكل ١: التركيب الكيميائي لأثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine.



الشكل ٢: طريقة ارتباط إثيلين ثنائي أمين بفلز الكوبالت بواسطة رابطة تناسقية

٢ ـ ٣ المعقدات متعددة السن Polydentate ligands:

هناك أمثلة لمعقدات ثلاثية ورباعية وخماسية السن ولكن أهم المعقدات هي سداسية السن ومثال ذلك إثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك Ethylenediamine tetraacetic acid و يُختصر إلى إدتا EDTA (الشكل ٣).



الشكل ٣: التركيب الكيميائي للعامل المعقِّد إدتا

يكوِّن إدتا ستة روابط تناسقية Coordination covalent bonds مع الأيون الفلزي عن طريق الأربع مجموعات الكربوكسيلية Carboxyl group, COOH وذرتي النيتروجين.

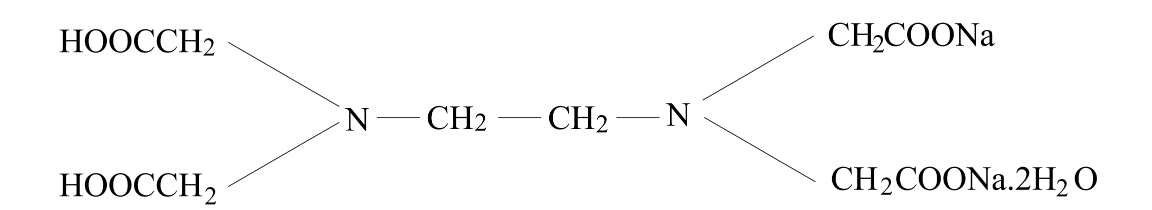
٤. المعايرات التي يستخدم فيها إدتا:

١. يعتبر EDTA حمضاً عضوياً ضعيفاً و هو من أهم عوامل التعقيد المستخدمة في المعايرات التي تتضمن تكوّن معقد وذلك لأنه يكوّن معقدات كِلابية مع عدد كبير من الفلزات باستثناء الفلزات القاعدية.

٢. بما أن EDTA سداسي الأسنان فإنه دائماً يتفاعل مع أيونات الفلزات بنسبة ١:١.

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{2-} + 2H^+$$

٣. الحمض الحر H_4Y عديم الذوبان في الماء و لكن ملحه الصوديومي الثنائي Na_2H_2Y (الشكل ٤) يذوب في الماء و لذلك فهو الأكثر استعمالا في تحضير محاليل EDTA القياسية.



الشكل ٤ : التركيب الكيميائي لملح إدتا الصوديومي الثنائي Na_2H_2Y

٤. تأثير الرقم الهيدروجين على معايرات EDTA :

يلاحَظ أنه أثناء معايرة أيونات الفلزات مع محلول قياسي من الملح الصوديومي الثنائي لـ EDTA تتحرر أيونات الهيدروجين:

$$M^{2+} + H_2Y^{-2} \rightarrow MY^{2-} + 2H^+$$
$$M^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{-} + 2H^+$$

لهذا فإنه لابد من إضافة محلول منظم لمنع تغير الرقم الهيدروجيني أثناء المعايرة حيث يُثبّت الرقم الهيدروجيني عند الرقم المناسب و ذلك حسب نوع الأيون الفلزي المعاير لأن ثبات المركبات المعقدة لـ إدتا يعتمد على (١) نوع الأيون الفلزي و (٢) الرقم الهيدروجيني pH . و يوضح الجدول (١) ثبات معقدات إدتا K_{MY} مع بعض أيونات الفلزات.

الجدول (١): أمثلة لثبات معقدات إدتا K_{MY} مع بعض أيونات الفلزات

أيون الفلز	K_{MY}	أيون الفلز	K_{MY}	أيون الفلز	K_{MY}
Bi^{3+}	1.0×10^{23}	Ni^{2+}	4.2×10^{18}	Ca^{2+}	5.0×10^{10}
Fe^{3+}	1.3×10^{25}	Zn^{2+}	3.2×10^{16}	Mg^{2+}	4.9×10^{8}

إن وجود أيونات الهيدروجين بكثرة في المحلول تضعف قوة المركب المعقد MY أي تقلل من ثباته عن طريق تفاعل الهيدروجين مع الآنيون Y الذي يقل تركيزه في المحلول نتيجة ذلك.

$$M + Y \rightleftharpoons MY$$
$$H^{+}\uparrow\downarrow$$
$$HY, H_2Y, \ldots$$

أي أن أيونات الهيدروجين تنافس أيونات الفلز على الارتباط بالأيون Y ومن هذا نستنتج الآتي:

أ. الوسط القاعدي يناسب معايرة بعض الأيونات الفلزية مثل الكالسيوم و المغنيسيوم، التي تكوّن مركبات معقدة ضعيفة مع إدتا حيث أنه في هذا الوسط لا توجد منافسة من أيونات الهيدروجين.

ب. وسط متوسط الحمضية يناسب معايرة الخارصين والنيكل حيث أن أيونات الهيدروجين في هذه الحالة لن تؤثر كثيرا بسبب قوة المعقد.

ج. الأوساط الأكثر حموضية يناسب معايرة Bi^{3+}، Fe^{3+} حيث أن الهيدروجين لا تؤثر على هذه الأيونات.

لهذا نجد أن معايرات إدتا كلها تعتمد على استعمال المحاليل المنظمة Buffer solutions لجعلها انتقائية.

٥. أدلة معايرات المركبات المعقدة:

الأدلة الشائعة الاستعمال في معايرات EDTA هي الأدلة الفلزية، و هي عبارة عن أصباغ أو مواد عضوية ملونة تتفاعل مع بعض أيون الفلزات لتعطي مركبات معقدة ذات لون يختلف عن لون الدليل نفسه.

٥ ـ ١ خصائص أدلة معايرات المركبات المعقدة:

١. مركبات صبغية قابلة للذوبان في الماء.
٢. مركبات لها المقدرة لتكوين مركبات معقدة مع أيون الفلز.
٣. المركب المعقد المتكوِّن بين الدليل والفلز يختلف لونه عن لون الدليل الحر.
٤. ثابت المركب المعقد (إدتا – الفلز) أعلى بكثير عن ثابت المركب المعقد (الدليل – الفلز).

٥ ـ ٢ أمثلة الأدلة المستخدمة:

أ. إريوكروم بلاكتي **Eriochrome black T**:

١. يسمى هذا الدليل مختصرا بـ Erio-T (الشكل ٥).
٢. رمزه الكيميائي NaH_2D.
٣. ويمكن تمثيل اتزان هذا الدليل كالآتي:

$$H_2D^- \underset{}{\overset{pH=6.3}{\rightleftharpoons}} HD^{2-} \overset{pH=11.6}{\rightleftharpoons} D^{3-}$$

برتقالي أزرق أحمر

الشكل ٥: التركيب الكيميائي لدليل إريوكروم بلاكتي Eriochrome black T

ب . طريقة عمل دليل Erio-T:

لنأخذ مثلا معايرة Mg^{2+} مع EDTA باستخدام Erio-T في pH = 10 (الشكل ٦):

١. قبل بدء المعايرة وعند إضافة Erio-T إلى الدورق سوف يتلون المحلول باللون الأحمر بسبب التفاعل التالي:

$$HIn^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow MgIn^{-} + H^{+}$$

أزرق جزء قليل أحمر

أثناء المعايرة يتفاعل إدتا المضاف من السحاحة مع Mg^{2+} (الغير متفاعل مع Erio-T).

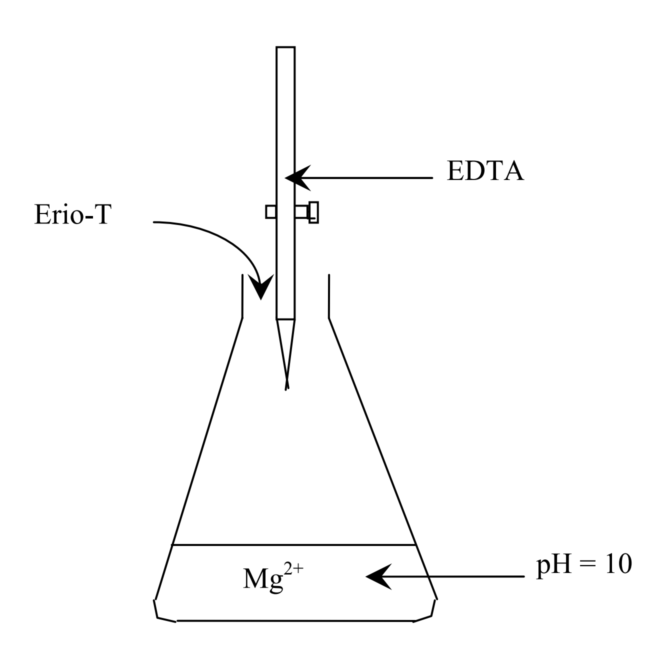
$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + 2H^{+}$$

عند نقطة التكافؤ سوف يتفاعل إدتا ذو ثابت الاتزان الأعلى مع المركب $MgIn^{-}$.

$$MgIn^{-} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-} + H^{+}$$

أحمر عديم اللون أزرق

تحول اللون من الأحمر إلى الأزرق يعني انتهاء المعايرة.



الشكل ٦: معايرة Mg^{2+} مع EDTA باستخدام Erio-T في pH = 10.

ج. دليل الميروكسيد Murexide indicator:

دليل الميروكسيد عبارة عن ملح أمونيوم الحمض البربيوريك Ammonium salt of purpuric acid ولونه يعتمد على الرقم الهيدروجيني هكذا:

$$H_4In^{-} \underset{}{\overset{pH=9}{\rightleftharpoons}} H_3In^{2-} \underset{}{\overset{pH=11}{\rightleftharpoons}} H_2In^{3-}$$

بنفسجي محمّر بنفسجي أزرق

هذا الدليل يعطي معقدا ذا لون وردي محمر مع الكالسيوم بينما لا يعطي أي لون مع المغنيسيوم لذلك فإنه يناسب تحديد تركيز الكالسيوم في خليط يحتوي على المغنيسيوم. وهناك أدلة أخرى مثل كالمقايت Calmagite و كالسيكروم Calcichrome.

٦. أنواع معايرات EDTA:

٦ـ ١ المعايرة المباشرة Direct titration:

في هذه الطريقة يتم أولا تثبيت الرقم الهيدروجيين للمحلول الذي يحتوى على أيون الفلز عند الرقم المطلوب وذلك باستخدام محلول منظم معيّن و بعد ذلك يعاير هذا المحلول مباشرة بواسطة محلول قياسي من EDTA في وجود الدليل المناسب. و الأيونات التي يمكن معايرتها بهذا الطريقة هي أيونات الفلزات التي (١) يوجد لها دليل مناسب و (٢) تتفاعل مع EDTA بسرعة.

٦ـ ٢ المعايرة الخلفية Back titration:

كثير من أيونات الفلزات لا يمكن معايرتها بالطريقة المباشرة لعدة أسباب منها:

١. قد تترسب هذه الأيونات عند الرقم الهيدروجيني المطلوب للمعايرة على هيئة هيدروكسيدات.
٢. قد تترسب مع بعض الآنيونات تحت هذه الظروف.
٣. تفاعلها مع EDTA يكون بطيئا كما في حالة الألومنيوم.
٤. عدم توفّر دليل مناسب للفلز.

في تلك الحالات يضاف إلى محلول الأيون كمية زائدة من EDTA ثم يُثبِّت الرقم الهيدروجيني وبعد ذلك تعاير الكمية الزائدة من EDTA في وجود الدليل Erio-T.

مثال للمعايرات الخلفية:

الزركونيوم Zr^{4+} يتفاعل مع إدتا ببطء لذا يتم تقديره بواسطة إدتا بالمعايرة الخلفية.

مثال: تمت إضافة 10 مل من محلول إدتا القياسي (0.0502 مولار) إلى محلول يحتوي على الزركونيوم Zr^{4+} بعد تمام التفاعل تمت معايرة الكمية الزائدة من إدتا بمعايرة خلفية باستخدام البزموث القياسي (تركيزه (0.0540 مولار) فإذا كان حجم البزموث عند نقطة التكافؤ يساوي 2.08 مل احسب عدد ملمولات millimoles الزركونيوم ، ثم احسب تركيزه بالملجم.

الحل:

ـ معادلة التفاعل قبل المعايرة الخلفية:

$$EDTA + Zr(IV) \rightarrow Zr\text{-}EDTA + EDTA \text{ (الكمية الفائضة)}$$

$$Bi^{3+} + EDTA \text{ (الكمية الفائضة)} \rightarrow Bi\text{-}EDTA$$

- لأن نسبة التفاعل ١:١ فيمكن كتابة الآتي:

$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = \text{number of mmoles of EDTA (before reaction) - number of millimoles of } Bi^{3+}$$
$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = (\text{vol. of EDTA} \times \text{molarity of EDTA}) - (\text{vol. of } Bi^{3+} \times \text{molarity of } Bi^{3+})$$
$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = (10.00 \times 0.0502) - (2.08 \times 0.0540)$$
$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = 0.502 - 0.112$$
$$\text{Number of mmoles of } Zr^{4+} = 0.39 \text{ mmoles}$$

- التركيز بالملجم:

$$\text{Concentration of } Zr^{4+} (mg) = 0.39 \times 91.22$$
$$\text{Concentration of } Zr^{4+} (mg) = 35.5 \text{ mg}$$

٦ - ٣ معايرات المخاليط Mixture titration:

إدتا يعتبر عامل غير انتقائي لأنه يكوّن مركبات معقدة مع أعداد كبيرة من أيونات الفلزات ولكي يصبح انتقائيا يمكن اتباع أحد الطرق التالية:

أ. التحكم في الرقم الهيدروجي:

فمثلا خليط يحتوى على Bi ، Pb يمكن معايرتها دون تداخل أحداهما على الآخر وذلك بضبط الرقم الهيدروجيي على $pH = 2$ ويعاير Bi (البزموث) ثم يتم ضبط الرقم الهيدروجيي إلى $pH = 5$ ويتم معايرة Pb.

ب. استعمال عوامل الحجب و اللاحجب Masking and demasking agents:

يستعمل مثلا عامل الحجب أيون السيانيد Cyanide ion, CN^- حيث أن CN^- يكوّن مركبات ثابتة مع Co, Cu, Hg, Zn, Cd, Ni ولكن لا يحجب (لا يتفاعل) أيونات مثل Pb, Mg.

فإذا كان لدينا خليطا يحتوي على Co, Mg يضاف للخليط CN^- فيتفاعل مع Co (يحجب Co).

$$Co^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Co(CN)_4^{2-}$$

ثم يعاير Mg بـ إدتا و بعد ذلك يضاف عامل اللاحجب مثل فورم ألدهيد Formaldehyde, HCHO ثم يعاير Co مع محلول إدتا.

$$Co(CN)_4^{2-} + 4H^+ + 4HCHO \rightarrow Co^{2+} + 4HO.CH_2CN$$

امتحان ذاتي رقم (١)

أجب على الأسئلة التالية.

١. اذكر متطلبات المعايرة.

٢. اذكر أنواع معايرات التحليل الحجمي.

٣. فرق بين نقطة التكافؤ و نقطة النهاية.

٤. لماذا يجب أن يكون الوزن الجزيئي كبيرا في المادة القياسية الأولية.

٥. تمت معايرة 10 مل من حمض الهيدروكلوريك مع 15 مل من محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.04 مولار. احسب تركيز حمض الخليك.

امتحان ذاتي رقم (٢)

أجب على الأسئلة التالية:

١. احسب pH عند معايرة 50 مل من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.1 مولار بواسطة هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 مولار. أحجام NaOH المضافة هي: 0 ، 5 ، 50 ، 55 مل.

٢. كيف يكون وسط المعايرة متعادلاً أو حمضياً أو قاعدياً في أنواع المعايرات التالية و لماذا. اذكر الأدلة المناسبة للكشف عن نقطة النهاية.

أ. معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة.

ب. معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية.

ج. معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية.

امتحان ذاتي رقم (٣)

أجب على الأسئلة التالية:

١. املأ الفراغات فيما يلي:

يستخدم في طريقة موهر دليل أيون (أ) .... و الذي يتفاعل مع أيون (ب) ....عند نقطة التكافؤ و يكوّن راسباً أحمر مع أول قطرة زائدة من (ج) .... و تصلح هذه الطريقة لمعايرة أيونات (د) .... و (هـ) .... بواسطة محلول قياسي من (و) ....

٢. في أي وسط تجرى طريقة موهر (متعادل ، حمضي أو قاعدي) و لماذا.

٣. أجب على الآتي:

أ. اذكر اسم الكاشف ، الدليل و المجهول في طريقة فولهارد المباشرة.

ب. اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

ج. اكتب معادلة تفاعل الدليل.

٤. اشرح كيفية عمل دليل الامتزاز في طريقة فاجان (مثال تقدير الكلوريد بواسطة نترات الفضة مع وجود دليل الفلوريسين).

امتحان ذاتي رقم (٤)

أجب على الأسئلة التالية:

١. فرق بين الأكسدة الاختزال.

٢. فرق بين العامل المؤكسد و العامل المختزل.

٣. احسب عدد الأكسدة لكل عنصر فيما يلي:

(أ) $FeCl_3$ ، (ب) KNO_3 ، (ج) $Fe_2(SO_4)_3$ ، (د) $Cr_2O_7^{2-}$ ، (هـ) H_2O_2 .

٤. وضح نوع التغيرات التالية أكسدة أم اختزال:

(أ) $MnO_2 \rightarrow MnO_4$ ، (ب) $SO_2 \rightarrow SO_3$ ، (ج) $OCl^- \rightarrow ClO_3^-$ ، (د) $N_2O_4 \rightarrow N_2O$

٥. اكتب التفاعل الكامل فيما يلي علما بأن هذا التفاعل يجرى في وسط حمضي:

$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

٦. أجب على ما يلي:

(أ) اذكر اسم مادة تستخدم كدليل ذاتي في معايرات الأكسدة و الاختزال.

(ب) اذكر اسم مادة شائعة تستخدم كدليل نوعي في معايرات الأكسدة و الاختزال.

(ج) اذكر (باختصار) كيفية استخدام اليود I_2 في طرق التحليل الغير مباشرة.

امتحان ذاتي رقم (٥)

١. املأ الفراغات فيما يلي:

عدد كبير من الفلزات تكون مركبات معقدة في المحاليل مع مواد قابلة لمنح (أ) .... واحد أو أكثر من الإلكترونات. يسمى الفلز بـ (ب) .... لويس ، و هو (ج) .... أزواج الإلكترونات ، و تسمى المادة المانحة لأزواج الإلكترونات بـ (د) .... لويس. و تسمى المجموعات المانحة لأزواج الإلكترونات بـ (هـ) ....

٢. اذكر أسماء و عدد المجموعات المانحة لأزواج الإلكترونات في إدتا.

٣. ارسم التركيبة الكيمائية لأدتا و ملحه الصوديومي الثنائي.

٤. لماذا يقال بأن إدتا غير انتقائي و كيف يمكن جعل معايرات إدتا انتقائية؟

٥. اشرح كيفية عمل دليل إيريوكروم بلاك تي.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. متطلبات المعايرة:

١. أن يكون التفاعل بين المحلولين بسيطا ويمكن تمثيله بمعادلة كيميائية موزونة.
٢. يحب أن يكون التفاعل سريعا.
٣. أن يكون من الممكن الاستدلال علي لحظة انتهاء التفاعل (نقطة النهاية).
٤. عدم ظهور تفاعلات جانبية.
٥. يحب أن يكون التفاعل كميا بحيث يكون توازن التفاعل متجها باتجاه أقصى اليمين.

٢. أنواع معايرات التحليل الحجمي هي:

١. معايرات الأحماض والقواعد.
٢. معايرات الترسيب .
٣. المعايرات التي تتضمن تكوين مركب مقعد.
٤. معايرات الأكسدة و الاختزال.

٣. نقطة النهاية هي النقطة التي يظهر عندها تغير مرئي في المحلول أما نقطة التكافؤ هي اللحظة التي يكون عندها التفاعل كاملا و اتحاديا Stoichiometric بين الكاشف و المجهول.

٤. للتقليل من نسبة الخطأ عند الوزن.

٥. 0.06 مولار.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

١. عند 0 مل من NaOH ، pH = 1.00.
عند 5 مل من NaOH ، pH = 1.09.
عند 50 مل من NaOH ، pH = 7.00.
عند 55 مل من NaOH ، pH = 11.68.

٢. أ. في معايرة حمض قوي بقاعدة ضعيفة يكون وسط المعايرة عند نقطة التكافؤ حمضي و ذلك لتكون ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي يتفكك في الماء و ينتج عن ذلك ارتفاع في تركيز H^+ كما هو موضح في المعادلة التالية:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

و الدليل المناسب هو دليل الميثيل البرتقالي.

ب. معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية.يكون pH متعادلاً عند نقطة التكافؤ نظرا لتواجد كلوريد الصوديوم الذي لا يؤثر على الرقم الهيدروجيني و الأدلة المناسبة هنا هي الفينولفتالين و الميثيل البرتقالي.

ج. في معايرة حمض ضعيف و عند نقطة التكافؤ يتحول الحمض الضعيف حمض الخليك إلى ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الذي يذوب في الماء كما يلي:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

و من هذه المعادلة نستنتج أن نقطة التكافؤ ستقع في الجزء القاعدي. و الدليل المناسب هنا هو الفينولفثالين.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

١. (أ). الكرومات ، (ب). الفضة ، (ج). الفضة ، (د). الكلوريد ، (هـ). البروميد ، (و). نترات الفضة.

٢. يجب إنجاز هذه الطريقة في رقم هيدروجيني $pH = 8$ و ذلك للأسباب التالية:

أ. إذا كان المحلول حمضيا يحدث التفاعل الجانبي التالي حيث يتحول الدليل إلى مادة أخرى و هي البيكرومات مما يقلل من الدليل.

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

ب. و إذا كان المحلول قاعديا نجد أن أيونات الفضة تترسب على هيئة هيدروكسيد الفضة. و هذا بالطبع يؤثر على أداء المحلول المعاير و يعطي نتائج سلبية. و يمكن إضافة كربونات الكالسيوم للحفاظ على الرقم الهيدروجيني.

$$Ag^+ + OH- \rightarrow AgOH$$

٣.

أ. الكاشف: أيون الثيوسيانات ، الدليل: الحديد الثلاثي ، المجهول: أيون الفضة.

ب. $SCN^- + Ag^+ \rightarrow AgSCN\downarrow$.

ج. $Fe^{3+} + SCN^{-} \rightarrow Fe(SCN)^{2+}\downarrow$.

٤. الدليل المستخدم هنا (دليل الفلوريسين) Fluorescein indicator من الأدلة التي تمتز على سطح الراسب عند نقطة التكافؤ و لا يحدث له تفاعل مع المحلول المعاير كما في حالة أدلة طريقة موهر وفولهارد.

- يضاف محلول نترات الفضة القياسي من السحاحة على محلول الكلوريد مثلا في دورق المعايرة والذي يحتوي أيضا على آنيون الدليل In^{-}.

- قبل نقطة التكافؤ: يوجد الكلوريد بكثرة في دورق المعايرة لذا يكون Cl^{-} هي الطبقة الأولية الممتزة Adsorbed على سطح راسب كلوريد الفضة و التي تتنافر مع آنيون الدليل ، و عليه تكون الطبقة الثانوية الممتزة هي أيونات موجبة كالصوديوم.

- بعد نقطة التكافؤ مباشرة و عند تفاعل كل الكلوريد و ترسيبه على شكل AgCl فإن أول قطرة زائدة مضافة من Ag^{+} من السحاحة تكون في حالة زائدة و يصبح سطح الراسب مشحونا بشحنة موجبة ، لذا تكون أيونات الدليل In^{-} هي الطبقة الثانوية الممتزة.

و بما أن لون الدليل الممتز يختلف عن لون الدليل غير الممتز ، نجد أن الفرق بين اللونين يمثل نقطة التكافؤ.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٤)

١. الأكسدة هي عملية فقدان العنصر إلكتروناً أو أكثر أما الاختزال فهي عملية اكتساب العنصر إلكتروناً أو أكثر.

٢. العامل المؤكسد يكسب إلكترونات أما العامل المختزل يفقد إلكترونات.

٣. (أ) $Cl = -1$ ، $Fe = +3$ ، (ب) $K = +1$ ، $O = -2$ ، $N = +5$ ، (ج) $O = -2$ ، $Fe = +3$ ، $S = +6$ ، (د) $O = -2$ ، $Cr = +6$ ، (هـ) $O = -1$ ، $H = +1$.

٤. (أ) أكسدة ، (ب) أكسدة ، (ج) اختزال ، (د) اختزال.

٥. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + \rightarrow 2Cr^{3+} 7H_2O + 6Fe^{3+}$.

٦. (أ) برمنجنات البوتاسيوم ، (ب) النشا ، (ج) في معايرات اليود الغير مباشرة يضاف زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم KI إلى المادة المراد تحليلها في وسط حمضي ، ثم يعاير اليود المتحرر بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٥)

١. (أ) زوج ، (ب) حمض ، (ج) يستقبل ، (د) قاعدة ، (هـ) المعقدات.

٢. أربع مجموعات كربوكسيلية Carboxyl group, COOH وذرتا النيتروجين.

٣.

إدتا

$$(HOOCCH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2$$

ملح إدتا الصوديومي

$$(HOOCCH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COONa)(CH_2COONa.2H_2O)$$

٤. إدتا غير انتقائي لأنه يتفاعل مع عدد كبير من أيونات الفلزات و لجعل معايرات إدتا انتقائية نعتمد على (أ) ضبط الرقم الهيدروجيني (ب) استخدام عوامل الحجب و اللاحجب.

٥. قبل البدء المعايرة و عند إضافة Erio-T إلى الدورق سوف يتلون المحلول باللون الأحمر بسبب التفاعل التالي:

$$HIn^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow MgIn^{-} + H^{+}$$

أحمر جزء قليل أزرق

أثناء المعايرة يتفاعل إدتا المضاف من السحاحة مع Mg^{2+} (الغير متفاعل مع Erio-T).

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + 2H^{+}$$

عند نقطة التكافؤ سوف يتفاعل إدتا ذو ثابت الاتزان الأعلى مع المركب $MgIn^-$.

$$MgIn^- + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-} + H^+$$

أحمر عديم اللون أزرق

تحول اللون من الأحمر إلى الأزرق يعني انتهاء المعايرة (نقطة التكافؤ).

أساسيات الكيمياء التحليلية

التحليل الوزني

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية للتحليل الكمي الوزني و تطبيق الحسابات المتعلقة بهذا النوع من التحليل الكيميائي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. وصف خطوات التحليل الوزني.
٢. وصف العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية الرواسب.
٣. تطبيق قاعدة حاصل الإذابة على المركبات شحيحة الذوبان و حساب الذوبانية.
٤. حساب المعامل الوزني.
٥. حساب وزن المادة المراد تقديرها و نسبتها المئوية في العينة المحللة.

الوقت المتوقع:

٥ ساعات.

متطلبات الجدارة:

معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائب السابقة".

التحليل الوزني
Gravimetric Analysis

١. مقدمة:

طريقة التحليل الوزني هي إحدى الطرق التقليدية للتحليل الكمي ذات دقة و مصداقية عالية والتي تعتمد على ترسيب الأيون المراد تقديره على شكل مادة شحيحة الذوبان. يوزن الراسب بدقة بعد تجفيفه أو حرقه و يحسب وزن الأيون المراد تقديره مستعملا وزن الراسب و صيغته الكيميائية.

يوصف في هذا الفصل الخطوات الخاصة بالتحليل الكمي الوزني بما فيها تحضير العينة بالطريقة الصحيحة لعملية ترسيب المادة المراد تقديرها ، كيفية الحصول على راسب على شكل نقي و قابل للترشيح و عملية الترشيح و التجفيف أو الحرق لتحويل الراسب إلى شكل الصورة الموزونة. كما يراجع الطالب قاعدة حاصل الإذابة و تطبيقاتها للمركبات الشحيحة الذوبان. و أخيرا يتعرف الطالب على العمليات الحسابية لحساب كمية المادة المراد تقديرها مستخدما وزن الراسب و صيغته الكيميائية.

٢. خطوات التحليل الوزني:

يمكن تلخيص خطوات التحليل الوزني كما يلي:

٢ ـ ١ إذابة العينة Sample dissolution:

- تجفف العينة لمدة ساعتين على الأقل عند درجة حرارة 100 ـ 120 درجة مئوية.
- تحسب تغيرات الوزن مثل فقدان الماء أو بعض المكونات المتطايرة.
- تذاب العينة في المذيب المناسب.

٢ ـ ٢ المعالجة الأولية للمحلول:

أثناء هذه الخطوة تختار الظروف المناسبة لعملية الترسيب، مثلا:

١. الرقم الهيدروجيني.
٢. حجم المحلول.
٣. درجة الحرارة التي تقلل من ذوبانية الراسب.
٤. فصل المتدخلات.

٢ ـ ٣ الترسيب Precipitation:

الترسيب هو عزل المكون المطلوب تقديره عن بقية المكونات الموجودة في المحلول و ذلك عن طريق تكوين راسب.

٢ ـ ٤ التجفيف Drying أو الحرق Ignition:

يتم التجفيف عند درجة حرارة 100 ـ 120 درجة مئوية و لكن أثناء هذه العملية يمكن أن تتغير الصيغة الكيميائية لجزء من بعض الرواسب إلى صيغة أخرى و هذا يؤدي إلى تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين غير معروفتين و هذا بدوره يؤدي إلى خطأ في الحسابات.

مثال:

لتقدير الحديد و الألمنيوم يتم ترسيب هذه العناصر على هيئة هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ وهيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ على التوالي. و تسمى هذه الهيدروكسيدات الصورة المترسبة Precipitated form أي بعبارة أخرى هي صيغة الراسب قبل التجفيف.

أثناء التجفيف يتحول جزء من هذه الهيدروكسيدات إلى أكسيدات الحديد Fe_2O_3 و الألمنيوم Al_2O_3 كما يلي:

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$
$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

لتجنب تكوين مزيج من صيغتين كيميائيتين (هيدروكسيدات الحديد و الألمنيوم و أكاسيد الحديد و الألمنيوم في هذه المثال) يتم حرق Ignition هذه الرواسب عند درجة حرارة عالية لكي يتحول الراسب من الصورة المترسبة إلى صورة واحدة ثابتة و تعرف هذه الصيغة بالصورة الموزونة Weighed form. و تمثل Fe_2O_3 و Al_2O_3 الصورة الموزونة في هذا المثال.

٣. صفات الرواسب في طرق التحليل الوزني:

١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).
٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب، بحيث يمكن ترشيحها و لكن يجب أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح.
٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا.
٤. يجب أن يكون العامل المرسب المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها فقط.

٤. **قاعدة حاصل الإذابة** Solubility Product Rule:

قاعدة حاصل الإذابة: إن حاصل ضرب التراكيز المولارية لمحلول إلكتروليت مشبع شحيح الذوبان مرفوع كل منهما إلى أس يساوي عدد أيوناته في صيغته الكيميائية، يكون ثابتا عند درجة حرارة ثابتة.

نفترض أن لدينا محلول إلكتروليت AaBb مشبعا فإنه يحدث إتزان بين الأيونات الموجودة في المادة و تلك الذائبة في المحلول.

$$AaBb \rightleftharpoons aA^{m+} + bB^{n-}$$

عند تطبيق قانون فعل الكتلة (أو الاتزان الكيميائي) نجد أن ثابت الاتزان الكيميائي K يساوي:

$$K = \frac{\left[A^{m+}\right]^a \times \left[B^{n-}\right]^b}{\left[AaBb\right]} \qquad (1)$$

$$\left[A^{m+}\right]^a \times \left[B^{n-}\right]^b = K\left[AaBb\right] \qquad (2)$$

بما أن المادة AaBb شحيحة الذوبان فإن تركيزها يبقى ثابتاً تقريبا. لنفترض أن k يساوي [AaBb]:

المعادلة (2) تصبح:

$$\left[A^{m+}\right]^a \left[B^{n-}\right]^b = kK \qquad (3)$$

بما أن K و k ثابتان نحصل على ثابت جديد Ksp و هو ثابت حاصل الإذابة Solubility product constant:

$$Ksp = \left[A^{m+}\right]^a \times \left[B^{n-}\right]^b \qquad (4)$$

مثال: طبق قاعدة حاصل الإذابة على الآتي:

$$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

بتطبيق قاعدة حاصل الإذابة نجد أن Ksp يساوي:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}] \times [IO_3^-]^2$$

تمرين ١ :احسب الذوبانية S لمركب كلوريد الفضة AgCl علما بأن ثابت حاصل الإذابة لـ AgCl يساوي:
$Ksp = 1.02 \times 10^{-10}$

الحل: نفترض أن الذوبانية $Ag^+ = S$ و $Cl^- = S$

$$K_{sp} = \left[Ag^+\right] \times \left[Cl^-\right]$$
$$K_{sp} = S \times S$$
$$K_{sp} = S^2$$
$$K_{sp} = 1.02 \times 10^{-10} = S^2$$
$$S = \sqrt{1.02 \times 10^{-10}} = 1.01 \times 10^{-5}\,mol/L$$

٥. العوامل التي تؤدي إلى ذوبانية المواد المترسبة :

٥ ـ ١ درجة الحرارة:

في معظم المواد نجد أن الارتفاع في درجة الحرارة تزيد في ذوبانية الراسب و بالتالي في حاصل الإذابة.

٥ـ ٢ تأثير الأيون المشترك:

نفترض أننا أضفنا H_2SO_4 إلى $BaSO_4$ في محلوله المشبع.

$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$$

الأيون المشترك في هذا المثال هو أيون الكبريتات SO_4^{2-} و الذي يتفاعل مع Ba^{2+} ليعطي كبريتات الباريوم غير المتفكك و لهذا يقلل الأيون المشترك من ذوبانية المادة المترسبة (كبريتات الباريوم).

٥ـ ٣ حجم الجسيمات:

كلما كانت الجسيمات صغيرة الحجم كلما كانت الذوبانية عالية.

٥ـ ٤ إضافة المواد العضوية المذيبة القابلة للامتزاج:

مثال الإيثانول و الميثانول: تقلل هذه المذيبات من ذوبانية المادة المترسبة الغير عضوية و السبب في ذلك هو أن المذيبات العضوية لها قطبية أقل من قطبية الماء.

٦ـ حسابات التحليل الوزني:

يمكن إيجاد كمية المادة المجهولة سواء كانت عنصرا أو مركبا أو أيونا عن طريق حساب كمية المادة من وزن الراسب و المعامل الوزني Gravimetric factor.

٦ـ ١ المعامل الوزني Gravimetric factor:

يحسب المعامل الوزني Gravimetric factor (GF) كما يلي:

$$GF = \frac{\text{MW (or atomic weight) of analyte}}{\text{MW of weighed substance}} \times \frac{a}{b}$$

علما بأن:

MW : الوزن الجزيئي.

analyte : المادة المراد تقديرها.

Weighed substance : المادة الموزونة.

a : عدد مولات المادة المراد تقديرها.

b : عدد مولات المادة الموزونة.

يوضح الجدول (١) كيفية حساب المعامل الوزني لبعض الأمثلة.

الجدول (١): أمثلة عن كيفية حساب المعامل الوزني

المادة المراد تقديرها	المادة الموزونة	المعامل الوزني
Cl^-	$AgCl$	(الوزن الذري لـ Cl^-) / (الوزن ا زيئي لـ $AgCl$)
Fe^{3+}	Fe_2O_3	(الوزن الذري لـ $Fe \times 2$) / (الوزن ا زيئي لـ Fe_2O_3)
HgO	$Hg_5(IO_6)_2$	(الوزن الذري لـ $HgO \times 5$) / (الوزن ا زيئي لـ $Hg_5(IO_6)_2$)

٦ـ٢ تقدير كمية المادة المراد تقديرها:

تحسب كمية المادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight of analyzed substance (g)} = \text{GF} \times \text{weight of precipitate (g)}$$

٦ـ٣ طريقة حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها:

تحسب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها كالآتي:

$$\text{Weight \% of analyzed substance} = \frac{\text{GF} \times \text{weight of precipitate (g)}}{\text{weight of sample (g)}} \times 100$$

تمرين: احسب وزن أيون الكلوريد في 0.204 جرام من راسب كلوريد الفضة (AgCl) علما بأن الوزن الجزيئي لـ AgCl يساوي 143.3 و الوزن الذري لـ Cl يساوي 35.5 و وزن العينة يساوي 0.5 جرام ثم أحسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة.

الحل:

$$GF = \frac{35.5}{143.3}$$

$$GF = 0.2478$$

$$\text{Weight of } Cl^- = 0.2478 \times 0.204$$

$$\text{Weight of } Cl^- = 0.05 \text{ g}$$

$$Cl^-(\%) = \frac{0.2478 \times 0.204}{0.5} \times 100 = 10.11\%$$

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية :

١. اذكر خطوات التحليل الوزني.

٢. اذكر صفات الرواسب في التحليل الوزني.

٣. احسب الذوبانية (S) لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 علما بأن ثابت حاصل الإذابة لهذا المركب الشحيح الذوبان يساوي $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-12}$.

٤. أذيبت عينة وزنها 0.2010 جرام و تم ترسيب Fe على شكل Fe_2O_3 و وجد أن وزنه يساوي 0.1106 جرام. احسب وزن عنصر الحديد و نسبته المئوية في العينة المذابة.

إجابة الامتحان الذاتي

١. (أ) إذابة العينة ، (ب) المعالجة الأولية للمحلول ، (ج) الترسيب ، (د) التجفيف أو الحرق.

٢.

١. يجب أن تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا (راسب شحيح الذوبان).
٢. يجب أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب، بحيث يمكن ترشيحها و لكن يجب أن لا تكون صغيرة جدا بحيث يمكن أن تمر عبر ثغرات بوتقة الترشيح (Filter).
٣. يجب أن يبقى الراسب مستقرا عند درجة حرارة المعايرة.
٤. يجب أن يكون العامل المرسب المستخدم خاصا إذ يعمل على ترسيب المادة المراد ترسيبها فقط.

٣. $S = 7.8 \times 10^{-5}$ مولار.

٤. وزن الحديد = 0.07735 جرام ، النسبة المئوية للحديد = 38.49 ٪ .

أساسيات الكيمياء التحليلية

مبادئ التحليل النوعي النظرية

مبادئ التحليل النوعي النظرية

٤

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا على وصف الأسس النظرية للتحليل النوعي.

الأهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

وصف طرق تكوين الرواسب لكاتيونات المجموعات الأولى إلى الخامسة.

وصف كيفية إذابة الرواسب.

الوقت المتوقع:

٦ ساعات.

متطلبات الجدارة:

١. معرفة ما سبق دراسته في "جميع الحقائب السابقة".
٢. مراجعة قاعدة حاصل الإذابة.
٣. مراجعة قانون الاتزان الكيميائي.

مبادئ التحليل النوعي النظرية

١. مقدمة:

إن الضرورة تستدعي إلى التعرف على المواد الكيميائية في مجالات متعددة كالزراعة و الصناعة والصحة و البيئة. و فرع الكيمياء المتخصص في التعرف على مكونات المواد هو التحليل النوعي الذي يهتم بالمبادئ النظرية والخطوات العملية وجميع التقنيات التي تستخدم للتعرف على مكونات المادة عناصر كانت أو مركبات نقية بسيطة أو خليط.

إن العمليات التي تُتّبع في التحاليل النوعية قد تكون سهلة نسبيا مثل التعرف على الأيونات غير العضوية الشائعة، وقد تكون في منتهى التعقيد مثل التحليل النوعي الدقيق للسبائك والمعادن والخامات والمنتجات الصناعية والطبيعية وغيرها من المخاليط المعقدة. و يستخدم الدارس للتحاليل الكيميائية النوعية، بصورة أساسية، حاسة البصر للاستدلال على حدوث التفاعلات الكيميائية و ذلك بمشاهدة تكوين الرواسب في محاليل الاختبار أو تغير ألوانها أو تصاعد الغازات الملونة أو عديمة اللون منها. وقد تستخدم حاسة الشم ولكن بحذر شديد للتعرف على هذه الغازات المتصاعدة.

الهدف الأساسي من هذه الوحدة هو تعريف الطالب بالأسس النظرية للتحليل النوعي.

٢. قاعدة حاصل الإذابة Solubility product rule:

راجع "قاعدة حاصل الإذابة" (الوحدة الثالثة).

٣. تأثير الأيون المشترك Common ion effect:

نفترض أن لدينا مركب كلوريد الفضة AgCl في اتزان كيميائي مع أيوناته (في ماء مقطر):

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-} \qquad (1)$$

أضيف لهذا المحلول ملح كلوريد الصوديوم NaCl.

$$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$

بسبب إضافة كلوريد الصوديوم، يزداد تركيز الكلوريد في التفاعل العكسي (1) الذي يندفع من اليمين إلى اليسار مسببا بذلك زيادة تركيز كلوريد الفضة غير المتفكك. الأيون Cl^- في هذا المثال يسمى بالأيون المشترك.

مثال:

احسب الذوبانية S لمركب يوديد الرصاص PbI_2 بعد إذابته في محلول نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ تركيزه 0.1 مولار. $K_{sp(PbI2)} = 1.4 \times 10^{-8}$.

الحل:

	التراكيز قبل إضافة يوديد الرصاص	التراكيز المضافة من يوديد الرصاص	التراكيز في محلول نترات الرصاص بعد إضافة يوديد الرصاص
Pb^{2+}	0.1	+S	$0.1+S \approx 0.1$*
I^-	0.0	+2S	2S

* هنا نفترض أن S صغير جدا مقارنة مع 0.1.

حسب قاعدة حاصل الإذابة $K_{sp(PbI2)}$ يساوي:

$$K_{sp} = [Pb^{2+}]\,[I^-]^2$$

نعوّض K_{sp} و تركيز كل من Pb^{2+} و I^- من الجدول أعلاه:

$$K_{sp} = (0.1)(2S)^2 = 1.4 \times 10^{-8}$$
$$4S^2 = 1.4 \times 10^{-7}$$
$$S^2 = 3.5 \times 10^{-8}$$
$$S = 1.9 \times 10^{-4}\ M$$

٤. تكوين الرواسب Formation of precipitates:

نستخلص من قاعدة حاصل الإذابة أن تكوين راسب يحدث في حالة كون قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات الذائبة أعلى من قيمة ثابت حاصل الإذابة K_{sp}.

$$\left[A^{m+}\right]^{a} \times \left[B^{n-}\right]^{b} > Ksp$$

مثال: هل يترسب كلوريد الفضة (عند 25 درجة مئوية) إذا كان تركيز كل من Ag^+ و Cl^- يساوي $1X10^{-4}$ مولار.

الحل:

من الملحق (١) نجد أن $K_{spAgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$ عند 25 درجة مئوية.

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = (1 \times 10^{-4}) \times (1 \times 10^{-4})$$
$$[Ag^+] \times [Cl^-] = 1 \times 10^{-8}$$

بما أن قيمة $[Ag^+]$ X $[Cl^-]$ أعلى من K_{spAgCl} ، يحدث ترسيب لكلوريد الفضة.

٤ ـ ١ ترسيب الكلوريدات Precipitation of chlorides:

يستخدم حمض الهيدروكلوريد المخفف لترسيب كلوريدات فلزات المجموعة الأولى: Pb^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+}.

مثال : ترسيب الفضة.

نعلم من الملحق (١) أن ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة يساوي $1.7x10^{-10}$ و لكي يترسب أيون الفضة على شكل كلوريد يجب أن يكون $[Ag^+] \times [Cl^-]$ أكبر من $1.7x10^{-10}$.

نفترض أننا أضفنا كمية من HCl المخفف إلى 0.1 مولار من أيونات الفضة حتى أصبح تركيز أيونات Cl^- يساوي 0.01 مولار. في هذا المثال أيون الكلوريد هو الأيون المشترك.

نحسب $K(Ag^+, Cl^-)$:

$$K(Ag^+, Cl^-) = [Ag^+] \times [Cl^-] = 0.1 \times 0.01$$
$$K(Ag^+, Cl^-) = 1 \times 10^{-3}$$

نجد أن $K(Ag^+, Cl^-) > K_{sp(AgCl)}$ و بالتالي نستنتج أنه يحدث ترسيب لأيون الفضة.

٤ ـ ٢ ترسيب الكبريتيدات Precipitation of sulfides:

يستخدم كبريتيد الهيدروجين لترسيب كاتيونات المجموعة الثانية Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Hg^{2+}, Bi^{3+} في وسط حامضي كما يستخدم كذلك لترسيب كاتيونات المجموعة الرابعة Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} في وسط قاعدي. يتفكك كبريتيد الهيدروجين H_2S كالآتي:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \qquad (1)$$

ثابت التفكك لـ H_2S يساوي:

$$K = \frac{[H^+]^2 \times [S^{2-}]}{[H_2S]} \qquad (2)$$

لقد وجد أن K يساوي 1.1×10^{-22} كما أن تركيز المحلول المشبع لكبريتيد الهيدروجين عند درجة حرارة 25 درجة مئوية يساوي 0.1 مولار.

$$K = \frac{[H^+]^2 \times [S^{-2}]}{0.1} = 1.1 \times 10^{-22}$$
$$[H^+]^2 \times [S^{-2}] = 1.1 \times 10^{-23}$$

نجد أن $[S^{2-}]$ يساوي:

$$[S^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-23}}{[H^+]^2} \qquad (3)$$

و يظهر واضح من المعادلة السابقة أن تركيز S^{2-} يزداد حين ينخفض تركيز H^+ و ينخفض عندما يزداد تركيز H^+.

٤ ـ ٢ ـ ١ ترسيب كاتيونات المجموعة الثانية:

لكي تترسب كاتيونات المجموعة الثانية يجب تخفيض تركيز S^{2-} لأن ثابت حاصل الإذابة لكبريتيدات هذه المجموعة صغيرة جدا:

مثال:

$$K_{sp(CdS)} = 1 \times 10^{-28}$$
$$K_{sp(Bi2S3)} = 1 \times 10^{-97}$$
$$K_{sp(CuS)} = 9 \times 10^{-36}$$
$$K_{sp(HgS)} = 4 \times 10^{-53}$$

يتم ترسيب كاتيونات هذه المجموعة بإضافة HCl المخفف.

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \qquad (1)$$
$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \qquad (2)$$

حسب مبدأ لي شاتيليه Le Chatelier Principle، عند إضافة HCl المخفف يزداد تركيز H^+ و يندفع التفاعل من اليمين إلى اليسار، في التفاعل (١)، و ينخفض تركيز أيون الكبريتيد. سنشرح فيما يلي سبب تخفيض تركيز S^{2-}. لنفترض أن تركيز المحلول أصبح يساوي 0.3 مولار بعد إضافة الكاشف HCl. نجد أن تركيز S^{2-} في المعادلة (3) يساوي:

$$[S^{2-}] = \frac{1.1\times10^{-23}}{0.3^2}$$
$$[S^{2-}] = 1.2\times10^{-22}$$

نحسب حاصل ضرب تراكيز كبريتيدات لفلزات المجموعة الثانية علما بأن، من التجارب التطبيقية، عند ترسيب فلزات هذه المجموعة يكون تركيز الفلز أقل من 1.0×10^{-4} مولار. نفترض أن M^{2+} هو الفلز المترسب و MS هو كبريتيد هذا الفلز:

$$K_{sp(MS)} = [M^{2+}] \times [S^{2-}]$$
$$K_{sp(MS)} = (1 \times 10^{-4}) \times (1.2 \times 10^{-22})$$
$$K_{sp(MS)} = 1.2 \times 10^{-26}$$

تترسب كبريتيدات المجموعة الثانية لأن قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات أكبر من ثابت حاصل الإذابة.

ملاحظة: لا تترسب كبريتيدات المجموعة الرابعة لأن ثابت حاصل الإذابة لهذه المركبات أكبر من 1.2×10^{-26}.

٤ ـ ٢ ـ ٢ ترسيب المجموعة الرابعة:

لكي تترسب كاتيونات المجموعة الرابعة (على شكل كبريتيدات) يجب رفع تركيز S^{2-} لأن ثابت حاصل الإذابة لهذه الكبريتيدات عالي جدا:

$$K_{sp(ZnS)} = 1 \times 10^{-21}$$
$$K_{sp(MnS)} = 1.4 \times 10^{-15}$$
$$K_{sp(NiS)} = 3.0 \times 10^{-19}$$
$$K_{sp(CoS)} = 5.0 \times 10^{-22}$$

يتم رفع تركيز الكبريتيد نتيجة تخفيض تركيز H^+ عند إضافة محلول منظم يحتوي على هيدروكسيد الأمونيوم و كلوريد الأمونيوم $NH_4OH + HN_4Cl$:

يتفكك NH_4OH كالآتي:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (1)$$

و يتفكك H_2S كالآتي:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \qquad (2)$$

عند إضافة NH_4OH إلى محلول كبريتيد الهيدروجين ينخفض تركيز H^+ (بسبب تفاعل H^+ مع OH^-) و يندفع التفاعل في (2) من اليسار إلى اليمين و هذا يؤدي إلى زيادة تأين كبريتيد الهيدروجين و بالتالي إلى زيادة تركيز الكبريتيد S^{2-} مما يجعل الحاصل الأيوني لفلزات المجموعة الرابعة يفوق ثابت حاصل ذوبانها و بذلك يتم توفير شروط الترسيب فتترسب كبريتيدات فلزات هذه المجموعة.

ملاحظة: يتسبب إضافة هيدروكسيد الأمونيوم في ترسيب فلزات المجموعة الرابعة و كذلك المغنيسيوم (المجموعة السادسة) على شكل هيدروكسيدات و لذلك يضاف محلول كلوريد الأمونيوم (في المحلول المنظم) لتخفيض تركيز أيونات الهيدروكسيد لمستوى لا يسمح بترسيب هذه الهيدروكسيدات.

٤ ـ ٣ ترسيب الهيدروكسيدات Precipitation of hydroxides:

يستفاد كذلك من قاعدة حاصل الإذابة في ترسيب فلزات المجموعة الثالثة على شكل هيدروكسيدات: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}. يستخدم محلول منظم من $NH_4OH + NH_4Cl$ لترسيب فلزات هذه المجموعة.

بالرغم من صغر درجة التأين لهيدروكسيد الأمونيوم إلاّ أن تركيز أيون الهيدروكسيد يكفي لترسيب فلزات المجموعة الثالثة و الرابعة و الخامسة و كذلك المغنيسيوم. لذا يضاف كلوريد الأمونيوم بهدف تخفيض تركيز OH^- إلى الحد الذي تترسب فيه إلا فلزات المجموعة الثالثة.

٤ ـ ٤ ترسيب الكربونات Precipitation of carbonates:

يستخدم كربونات الأمونيوم Ammonium carbonate لترسيب كاتيونات المجموعة الخامسة (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}) على هيئة كربونات في وجود محلول منظم يتكون من هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم.

يتفكك كربونات الأمونيوم كالآتي:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \qquad (1)$$

كما يتفكك كلوريد الأمونيوم كالآتي:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^- \qquad (2)$$

من المعادلات (1) و (2) نلاحظ أن تأثير الأيون المشترك NH_4^+ يجعل تركيز أيون CO_3^{2-} منخفضا لكي يتجاوز الحاصل الأيوني ثابت حاصل الإذابة لكربونات المجموعة الخامسة فقط و يعجز للوصول إلى الحد الذي يترسب فيه كربونات المغنيسيوم، و يبقى كربونات المغنيسيوم ذائبا في المحلول كما هو موضح في المعادلات التالي:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow \quad ([Ca^{2+}] \text{ X } [CO_3^{2-}] > K_{sp(CaCO3)})$$
$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3\downarrow \quad ([Ba^{2+}] \text{ X } [CO_3^{2-}] > K_{sp(BaCO3)})\square$$
$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons SrCO_3\downarrow \quad ([Sr^{2+}] \text{ X } [CO_3^{2-}] > K_{sp(SrCO3)})\square$$
$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons MgCO_3 \quad ([Mg^{2+}] \text{ X } [CO_3^{2-}] < K_{sp(MgCO3)})\square$$

للأيون المشترك كذلك تأثير آخر على تركيز أيون الهيدروكسيد حيث يجعل تركيزه منخفضا و لا يتجاوز التركيز الأيوني قيمة ثابت حاصل الإذابة لهيدروكسيد المغنيسيوم فلا يترسب كما هو موضح في المعادلات التالية:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2$$
$$[Mg^{2+}] \text{ x } (OH^-]^2 < K_{spMg(OH)2}$$

٥. **إذابة الرواسب:**

إذابة الرواسب يعتمد على تخفيض قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات حتى يصبح أقل من ثابت حاصل الإذابة K_{sp} للمركب.

$$\left[A^{m+}\right]^a \times \left[B^{n-}\right]^b < Ksp$$

فإذا أردنا إذابة راسب ما في محلوله المشبع يجب تخفيف تركيز إحدى الأيونات أو كليهما. كما يمكن إذابة الراسب بواسطة تخفيف المحلول بإضافة المزيد من المذيب غير أن هذا غير ممكن من الناحية العملية في غالب الحالات.

و في التحليل النوعي نلجأ إلى تطبيق إحدى الطرق التالية لإذابة الرواسب:

١. تكوين إلكتروليت ضعيف.

٢. تكوين راسب.
٣. تكوين أيون معقد.
٤. تغيير تكافؤ الأيون.

٥ ـ ١ تكوين إلكتروليت ضعيف Formation of a weak electrolyte:

مثال: الكشف عن أيونات الفوسفات بإضافة نترات الفضة.

عند إضافة الكاشف $AgNO_3$ يترسب الفوسفات على هيئة Ag_3PO_4:

$$2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4 + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4$$

و يكون الراسب Ag_3PO_4 في اتزان مع أيوناته كالآتي:

$$Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-}$$

يذوب الراسب Ag_3PO_4 في حمض النيتريك المخفف كالآتي: يتفاعل أيون الفوسفات PO_4^{3-} مع H^+ ليعطي H_3PO_4 كما هو موضح في المعادلة:

$$PO_4^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$$

فينخفض تركيز PO_4^{3-} و بالتالي $[Ag^+]^3 \times [PO_4^{3-}]$ الذي يصبح أقل من K_{sp} و هكذا نوفر شروط إذابة الراسب Ag_3PO_4. و يمكن كتابة عملية إذابة هذا الراسب كالآتي:

$$Ag_3PO_4 + 3H^+ \rightleftharpoons 3Ag^+ + H_3PO_4$$

٥ ـ ٢ تكوين راسب Formation of a precipitate:

مثال: إذابة فوسفات الفضة Ag_3PO_4 في محلول كلوريد البوتاسيوم KCl تركيزه 0.2 مولار.

عند إضافة KCl للمحلول المشبع من فوسفات الفضة ، يتكون راسب كلوريد الفضة كما هوموضح في المعادلات التالية:

$$Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-}$$
$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

و لإذابة الراسب AgCl يضاف محلول يوديد الصوديوم NaI و يترسب يوديد الفضة:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$
$$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI\downarrow$$

يذوب AgCl و يترسب AgI للسبب التالي: K_{sp} ليوديد الفضة ($8.5x10^{-17}$) أقل من K_{sp} لكلوريد الفضة (1.7×10^{-10}).

٥ ـ ٣ تكوين أيون معقد Formation of a complex ion:

مثال: إذابة الراسب كلوريد الفضة AgCl.

يترسب أيون الفضة بواسطة كاشف حمض HCl المخفف كما يلي:

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

و يكون الراسب كلوريد الفضة في اتزان مع أيوناته:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

لا يذوب AgCl في حمض النيتريك و لكن يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وفق المعادلة التالية:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

و يتم الحصول على الأمونيا من محلول هيدروكسيد الأمونيوم حسب المعادلة:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

و في هذه العملية يقل تركيز Ag^+ إلى الحد الذي يكون فيه حاصل ضرب تراكيز أيونات الكلوريد و الفضة أقل من K_{sp} لكلوريد الفضة:

$$[Ag^+] \times [Cl^-] < K_{sp(AgCl)}$$

٥ ـ ٤ تغيير تكافؤ الأيون Valence change of an ion:

في بعض الحالات لا يمكن الحصول على مذيب مناسب يمكن أن يتفاعل مع أحد أيونات المادة المراد إذابتها كما هو الحال في طرق إذابة الرواسب في الأمثلة السابقة. و في هذه الحالات يُلجأ إلى حدوث تفاعل بهدف التخلص من أحد أيونات الراسب.

مثال: إذابة كبريتيدات النحاس و الرصاص و البزموث (ماعدا كبريتيد الزئبقيك):

تذوب هذه الكبريتيدات في حمض النيتريك و في هذه العملية يتأكسد أيون الكبريتيد S^{2-} ليعطي عنصر الكبريت S و تذوب الكبريتيدات كما هو موضح في المعادلات الآتية:

$$CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$$
$$3S^{2-} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3S + 2NO + 4H_2O$$

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية:

١. عبر عن Ksp لمركب هيدروكسيد الألومينيوم $Al(OH)_3$.

٢. هل يترسب كلوريد الفضة إذا كان تركيز كل من الفضة و الكلوريد يساوي 0.001 مولار؟

٣. أجب بـ (صح) أو (خطأ).

أ. تترسب المجموعة الأولى على هيئة كلوريدات.

ب. تترسب كبريتيدات المجموعة الثانية في وسط قاعدي.

ج. تترسب المجموعة الثالثة في وسط حامضي.

د. يذوب الراسب إذا كان حاصل ضرب تراكيز أيوناته أقل من K_{Sp} لهذا الراسب.

هـ. يحدث ترسيب إذا كان Ksp أعلى من حاصل ضرب تراكيز الأيونات المكونة للراسب.

٤. ما هو الغرض من إضافة كلوريد الأمونيوم أثناء ترسيب كاتيونات المجموعة الثالثة؟

٥. اذكر طرق إذابة الرواسب.

إجابة الامتحان الذاتي

١. $Ksp = [Al^{3+}] X [OH^-]^3$

٢. لكي يرسب كلوريد الفضة يجب أن تكون قيمة $[Ag^+] X [Cl^-]$ أكبر من Ksp.

من الملحق (١) نجد أن Ksp لكلوريد الفضة يساوي $1.7 X 10^{-10}$ و بما أن قيمة $[Ag^+] X [Cl^-]$ (التي تساوي $1.0 X 10^{-6}$) هي أكبر من قيمة Ksp فيحدث ترسيب لكلوريد الفضة.

٣. أ ـ صح ، ب ـ خطأ ، ج ـ خطأ ، د ـ صح، هـ ـ خطأ.

٤. بالرغم من صغر درجة التأين لهيدروكسيد الأمونيوم إلاّ أن تركيز أيون الهيدروكسيد يكفي لترسيب فلزات المجموعة الثالثة و الرابعة و الخامسة و كذلك المغنيسيوم. لذا يضاف كلوريد الأمونيوم بسبب تخفيض تركيز OH^- إلى الحد الذي تترسب فيه إلا فلزات المجموعة الثالثة.

٥. (١) تكوين إلكتروليت ضعيف ، (٢) تكوين راسب (٣) تكوين أيون معقد و (٤) تغيير تكافؤ الأيون.

الملحق (١): ثوابت حاصل الإذابة K_{sp} (عند 25 درجة مئوية)

الآنيون	المركب	K_{sp}
الكلوريدات	$AgCl$	$1.7X10^{-10}$
	$PbCl_2$	$1.6X10^{-5}$
	Hg_2Cl_2	$2.0X10^{-18}$
	$AuCl_2$	$3.2X10^{-25}$
البروميدات	$AgBr$	$5.0X10^{-15}$
	$PbBr_2$	$2.1X10^{-6}$
اليوديدات	AgI	$8.5X10^{-17}$
	PbI_2	$1.4X10^{-8}$
الكربونات	$MgCO_3$	$3.5X10^{-8}$
	$CaCO_3$	$9.0X10^{-9}$
	$SrCO_3$	$9.3X10^{-10}$
	$BaCO_3$	$8.9X10^{-9}$
	$PbCO_3$	$7.4X10^{-14}$
الكبريتيدات	Bi_2S_3	$1.0X10^{-97}$
	CdS	$1.0X10^{-28}$
	CuS	$9.0X10^{-36}$
	PbS	$8.0X10^{-28}$
	MnS	1.410^{-15}
	HgS	$4.0X10^{-53}$
	Ag_2S	$1.0X10^{-49}$
	ZnS	$1.0X10^{-21}$
الهيدروكسيدات	$Mg(OH)_2$	$7.1X10^{-12}$
	$Ca(OH)_2$	$6.5X10^{-6}$
	$Fe(OH)_2$	$2.0X10^{-15}$
	$Fe(OH)_3$	$1.1X10^{-36}$
	$Al(OH)_3$	$2.0X10^{-33}$
	$Sn(OH)_2$	$5.0X10^{-26}$
	$Mn(OH)_2$	$1.2X10^{-11}$
	$Ni(OH)_2$	$1.6X10^{-14}$
	$Cu(OH)_2$	$4.8X10^{-20}$
	$Zn(OH)_2$	$4.5X10^{-19}$
الكبريتات	$CaSO_4$	$2.0X10^{-4}$
	$SrSO_4$	$3.2X10^{-7}$
	$BaSO_4$	$1.5X10^{-9}$
	$PbSO_4$	$6.3X10^{-7}$
	Ag_2SO_4	$1.5X10^{-5}$
الكرومات	$CaCrO_4$	$1.0X10^{-4}$
	$BaCrO_4$	$2.4X10^{-10}$
	Ag_2CrO_4	$1.9X10^{-12}$
	$PbCrO_4$	$1.8X10^{-14}$
	$AgC_2H_3O_2$	$2.3X10^{-3}$

الملحق (٢): الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

الجـدول الـدوري للـعنـاصر الكيمـيـائـيـة
THE MODERN PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

Metals | Semimetals | Non-metals

Atomic number العدد الذري	11
Chemical symbol رمز العنصر	Na
Atomic weight الوزن الذري	22.99

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 *La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.20	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03	89 **Ac 227.03	104 Unq 261.11	105 Unp 262.11	106 Unh 162.12	107 Uns 262.12											
Alkaline Metals (Except H)	Alkaline Earth Metals															Halogens	Noble Gases

Transition metals

*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.91	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.5	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	Lanthanides
**	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244.06	95 Am 243.06	96 Cm 247.07	97 Bk 247.07	98 Cf 242.06	99 Es 252.08	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 259.10	103 Lr 260.11	Actinides

- Alkaline metals : الفلزات القلوية - Alkaline earth metals : الفلزات القلوية الأرضية - Transition metals : الفلزات الإنتقالية - Noble gases : الغازات الخاملة - Halogens : الهالوجينات
Metals : الفلزات - Metalloids or semimetals : الشبه الفلزات - Non-metals : الا فلزات

الملحق (٣): الكاتيونات و الآنيونات الشائعة

Anion	Name of Anion	
Br^-	Bromide	البروميد
Cl^-	Chloride	الكلوريد
F^-	Fluoride	الفلوريد
H^-	Hydride	الهيدريد
I^-	Iodide	اليوديد
N^{3-}	Nitride	النيتريد
S^{2-}	Sulfide	الكبريتيد
O^{2-}	Oxide	الأوكسيد
S_2^-	Phosphide	الفوسفيد

Anion	Name of polyatomic anion	
$C_2H_3O_2^-$	Acetate	الخليك
NH_4^+	Ammonium	الأمونيوم
CO_3^{2-}	Carbonate	الكربونات
ClO_3^-	Chlorate	الكلورات
ClO_2^-	Chlorite	الكلورايت
CrO_4^{2-}	Chromate	الكرومات
CN^-	Cyanide	السيانيد
SCN^-	Thiocyanate	الثايوسيانات
$Cr_2O_7^{2-}$	Dichromate	البيكرومات
HCO_3^-	Hydrogen carbonate or bicarbonate	البيكربونات
HSO_4^-	Hydrogen sulfate or bisulfate	كبريتات الهيدروجين
HSO_3^-	Hydrogen sulfite or bisulfite	كبريتيت الهيدروجين
OH^-	Hydroxide	الهيدروكسيد
ClO^-	Hypochlorite	الهيبوكلورات
NO_3^-	Nitrate	النترات
NO_2^-	Nitrite	النتريت
$C_2O_4^{2-}$	Oxalate	الأوكسالات
ClO_4^-	Perchlorate	البيروكلورات
MnO_4^-	Permanganate	البرمنجنات
PO_4^{3-}	Phosphate	الفوسفات
SO_4^{2-}	Sulfate	الكبريتات
SO_3^{2-}	Sulfite	الكبريتيت
$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfate	الثيوكبريتات
$S_4O_6^{2-}$	Persulfate	فوق الثيوكبريتات
IO_3^-	Iodate	اليودات
IO_4^-	Periodate	فوق اليودات
CNO^-	Cyanate	السينات

Cation	Name of Cation
Al^{3+}	Aluminum
Ba^{2+}	Barium
Bi^{3+}	Bismuth
Cd^{2+}	Cadmium
Ca^{2+}	Calcium
Cu^+	Copper(I) or cuprous
Cu^{2+}	Copper(II) or cupric
Au^{3+}	Gold(II1)
H^+	Hydrogen
Fe^{2+}	Iron(II) or ferrous
Fe^{3+}	Iron (III) or ferric
Pb^{2+}	Lead(II) or plumbous
Pb^{4+}	Lead(IV) or plumbic
Li^+	Lithium
Mg^{2+}	Magnesium
Hg_2^{2+}	Mercury(I) or mercurous
Hg^{2+}	Mercury(II) or mercuric
Ni^{2+}	Nickel(II)
K^+	Potassium
Ag^+	Silver
Na^+	Sodium
Sr^{2+}	Strontium
Sn^{2+}	Tin (II) or stannous
Sn^{4+}	Tin(IV) or stannic
Zn^{2+}	Zinc

المراجع:

١. إبراهيم زامل الزامل، محمد عبد العزيز الحجاجي، سعد عبد العزيز الطمرة و محمود محمد بان: الكيمياء التحليلة (التحليل الحجمي و التحليل الوزني) ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر و التوزيع ، ١٤١٩ هـ.

٢. عواض الحصادي، سهل النقاش ، بدر الدين ابراهيم أحمد ، عبد المنعم عبدالرؤوف ، محمد المختار عبدالعزيز و مرعي العجيلي: الأسس النظرية و العملية للتحليل النوعي ، الطبعة الأولى ، جامعة قار يونس، بنغازي ، ١٩٩٤ م .

3. G.D Christian: Analytical Chemistry, 5th edition, John Wiley &Sons, Inc, International edition, 1994.

4. G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, Longman Scientific & Technical, 1989.

5. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Analytical Chemistry – An Introduction, Saunders College Publishing 6th edition, International edition, 1994

المحتويات

المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج





تخصص مختبرات كيميائية

أساسيات الكيمياء التحليلية

(عملي)

١٦٥كيم

طبعة ١٤٢٩ هـ

مقدمة

الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التنموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته ، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " **أساسيات الكيمياء التحليلية (عملي)** " لمتدربي تخصص " **مختبرات كيميائية** " في الكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه؛ إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

تمهيد

يحتوي الجزء العملي من مقرر أساسيات الكيمياء التحليلية على جزأين رئيسين : الجزء الأول يختص بالتحليل الكمي بقسميه الحجمي و الوزني والجزء الثاني يختص بالتحليل الوصفي أو الكيفي أو النوعي و يشتمل على الكشف عن كل من الشق الحمضي والقاعدي في المركبات البسيطة الصلبة أو في المخاليط فهو يقدم معظم التفاعلات المهمة لمعظم الكاتيونات و الآنيونات الشائعة ولقد روعي في هذا الجزء العملي إن يقدم للطالب شرحاً وافياً للأسس النظرية للتجارب المختلفة التي يقوم بها حتى يتمكن الطالب من إدراك أهمية هذه التجارب وعلاقتها بالدراسة النظرية .

الأهداف الرئيسية لهذه الحقيبة هي:

١. التدريب على إجراء تجارب في التحليل الحجمي و الحسابات الخاصة بالمعايرات.
٢. التدريب على إجراء تجارب في التحليل الوزني و الحسابات الخاصة به.
٣. التدريب على الكشف عن الكاتيونات و الآنيونات في المحاليل البسيطة أو المخاليط (التحليل النوعي).

و تشمل هذه الحقيبة الوحدات التالي:

الوحدة الأولى: معايرات الأحماض والقواعد.

الوحدة الثانية: معايرات الترسيب.

الوحدة الثالثة: معايرات الأكسدة والاختزال.

الوحدة الرابعة: معيرات المركبات المعقدة.

الوحدة الخامسة: التحليل الوزني.

الوحدة السادسة: الكشف عن الشقوق القاعدية (الكاتيونات).

الوحدة السابعة: الكشف عن الآنيونات (الشقوق الحمضية).

يشتمل على الكشف عن المجموعات التالية من الآنيونات:

١. الكشف عن آنيونات المجموعة الفرعية (أ-١) وتسمى مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف .
٢. الكشف عن آنيونات المجموعة الفرعية (أ-٢) وتسمى مجموعة حمض الكبريتيك المركز .
٣. الكشف عن آنيونات المجموعة الفرعية (ب).

أساسيات الكيمياء التحليلية (عملي)

معايرات الأحماض و القواعد

معايرات الأحماض و القواعد

١

الجدارة:

أن يكون الطالب قادراً على تنفيذ تجارب الأحماض و القواعد.

الأهداف:

بعد الانتهاء من هذه الوحدة التدريبية يكون الطالب قادرا على:

١. تعيين مولارية هيدروكسيد الصوديوم.
٢. تعيين مولارية حمض الهيدروكلوريك.
٣. تعيين مولارية كربونات الصوديوم و بيكربونات الصوديوم في خليط.
٤. تطبيق حسابات المعايرة و استنتاج تركيز المجهول.

الوقت المتوقع:

٤ ساعات.

متطلبات الجدارة:

١. مقرر "نظم وتقنيات مختبرية".
٢. مقرر "الأمان والسلامة في المختبرات الكيميائية".
٣. مقرر "الكيمياء العامة".

معايرات الأحماض والقواعد

١. الخلفية النظرية :

قبل البدء بتقدير تركيز الأحماض أو القواعد يتعين الحصول على محاليل قياسية لها لا يمكن استخدام الأحماض والقواعد الشائعة بشكل مباشر لتحضير محاليل قياسية لأنها متغيرة التركيب للأسباب التالية :

١. حامض الهيدروكلوريك: يتطاير في التركيز العالية.
٢. حامض الكبريتيك: يمتص الماء لكنه لا يصبح رطباً.
٣. حامض النتريك: متطاير وعرضه للتفكك.

علاوة على ذلك فإن الأحماض المسماة بالأحماض المعدنية النقية ليست مواد نقية حيث أنها تحتوي على كميات متفاوتة من الماء.

هيدروكسيدات الصوديوم و البوتاسيوم: تمتص الرطوبة وتصبح رطبة ، تتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون الموجود في الهواء:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

هيدروكسيد الكالسيوم: لا تذوب بشكل كامل كما أنها تتفاعل مع ثاني أوكسيد الكربون الموجود في الهواء:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

الأمونيا : متطاير وهو محلول متغير التركيز.

١ ـ ١ خواص المادة القياسية الأولية :

هي المادة التي يعد محلولها بالوزن المباشر للمادة نفسها ثم إذابتها في محلول معلوم من المذيب و الشروط الواجب توافرها للمادة القياسية الأولية هي:

١. تكون ذات درجة عالية من النقاء.
٢. أن تكون مستقرة غير متأثرة بالهواء الجوي .

٣. أن تكون قادرة على التفاعل كمياً مع المادة المراد تقديرها.
٤. قابلة للذوبان في المذيبات المختلفة.
٥. أن تكون سهلة التجفيف والوزن.
٦. أن تكون ذات وزن جزيئي كبير لتقليل نسبة الخطأ في عملية الوزن.

١ ـ ٢ تقييس الأحماض:

لتقييس الأحماض يمكن استخدام المواد الشائعة التالية:

١. كربونات الصوديوم النقية. تحضر بتسخين كربونات الصوديوم الهيدروجينية أو كربونات الصوديوم اللامائية.
٢. البوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (ميتا بورات الصوديوم).
٣. كربونات الكالسيوم النقية.

١ ـ ٣ تقييس القواعد:

يمكن تقييس المحاليل القاعدية باستخدام الأحماض العضوية المتبلورة الصلبة مثل حامض الأوكساليك أو حامض السكسنيك والتي يمكن الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة.

١ ـ ٤ نظرية الأدلة:

معظم الأدلة المستخدمة في معايرات الأحماض والقواعد هي عبارة عن أحماض ضعيفة حيث أن درجة تفككها تتأثر بشكل كبير جداً بتغير تركيز أيون الهيدروجين في المحلول مؤدياً ذلك إلى التغير في اللون، على سبيل المثال الفينولفثالين حامض عضوي ضعيف جداً HA حيث أنه يتفكك إلى أيون الهيدروجين وأيون سالب الشحنة:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

عديم اللون   وردي

فعند إضافة محلول حمضي فإن تركيز أيون الهيدروجين الناتج من الحمض كبير جداً بالمقارنة بتركيز H الناتج من تفكك الدليل وهذا يؤدي إلى تنبيط (تقليل) تفكك الدليل لذا فإن الدليل سوف لن يتأين ولن يلاحظ لون عند إضافة محلول قلوي فإن أيونات الهيدروجين الناتجة من الدليل تتفاعل مع بعض أيونات الهيدروكسيل لتكوين الماء وبالتالي سوف يزداد تفكك الحامض الضعيف ويصاحب ذلك زيادة في ايونات A الملونة والتي تجعل المحلول وردياً، إن التغيرات في اللون هذه تحدث عند تركيزات مختلفة مع الأدلة المختلفة.

فيما يلي قائمة لبعض الأدلة الشائعة الاستعمال مع مدى pH الذي تحدث خلاله التغيرات في اللون:

تغير اللون		الدليل	مدى pH
القاعدة	الحامض		
أصفر	أحمر	الميثيل البرتقالي	3- 4.4
أصفر	أحمر	الميثيل الأحمر	4.4-6.3
أزرق	أصفر	برمو ثايمول الأزرق	6-7.6
أزرق	أحمر	تباع الشمس	6-8
أحمر	عديم اللون	فينولفثالين	8.2-10

١ ـ ٤ ـ ١ خواص الدليل المناسب:

١. يجب أن يكون التغير في لون الدليل واضحاً ، بعبارة أخرى يجب أن يكون الدليل حساساً، وهذا يعني عدم صلاحية الدليل إذا كان التغير في اللون يحتاج إلى 2 أو 3 مل من الكاشف.

٢. يجب أن يكون مدى pH والذي يحدث خلاله التغير في اللون دالاً على تمام التفاعل.

التجربة رقم (١): تعيين مولارية هيدروكسيد الصوديوم

١. مقدمة:

يتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم طبقاً للمعادلة التالية:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

ونظراً لأن كلاً من الحمض والقاعدة المذكورين قويان فإنه يمكن استخدام أي دليل يمكن استعماله في هذه الحالة (المثيل البرتقالي أو الفينولفثالين).

٢. السلامة:

١. راجع القواعد العامة للسلامة.
٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. الأدوات و المواد المستخدمة:

١. سحاحة Burette.
٢. ماصة Pipette.
٣. دورق قياسي (١٠٠ مل) Volumetric flask.
٤. دورق مخروطي Conical flask.
٥. كأسين Beakers.
٦. قمع Funnel.
٧. محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid, HCl.
٨. محلول هيدروكسيد الصوديوم Sodium hydroxide مجهول التركيز.
٩. دليل فينولفثالين Phenolphtalein Indicator.

٤. خطوات التجربة:

١. تملأ السحاحة بمحلول حمض الهيدروكلوريك و تأخذ القراءة الابتدائية للسحاحة.
٢. يؤخذ ١٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم بواسطة ماصة و ينقل بعناية إلى دورق مخروطي.
٣. تضاف قطرة أو قطرتين من دليل الفينولفثالين إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم.
٤. يضاف محلول HCl تدريجيا إلى محلول NaOH مع تحريك محتويات الدورق في شكل دائري.

٥. عند اقتراب نقطة النهاية يضاف HCl قطرة قطرة حتى يتغير لون الدليل من أحمر وردي إلى عديم اللون. و تؤخذ القراءة النهائية للسحاحة.

٦. تعاد الخطوات (١ ـ ٥) ٣ مرات و يؤخذ متوسط الحجم.

التجربة رقم (٢): تعيين مولارية حمض الهيدروكلوريك

١. مقدمة:

تتفاعل كربونات الصوديوم مع الأحماض القوية على مرحلتين كما يلي:

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl \quad (1)$$

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2 \quad (2)$$

عند نقطة التكافؤ في المرحلة (١) يكون الرقم الهيدروجيني يساوي ٨,٣ لذا يمكن استخدام دليل الفينولفثالين لتعيين هذه المرحلة ، أما في المرحلة (٢) حيث يكون الرقم الهيدروجيني يساوي ٣,٨ فلا يمكن استخدام الفينولفثالين بل يجب استخدام الميثيل البرتقالي.

في هذه التجربة يستخدم الميثيل البرتقالي لوحده ، لذا فإن معادلة التفاعل ما بين حمض الهيدروكلوريك و كربونات الصوديوم تكون كالتالي:

$$2HCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

٢. الآمان و السلامة:

١. راجع القواعد العامة للسلامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. الأدوات و المواد المستخدمة:

١. سحاحة Burette.

٢. ماصة Pipette

٣. دورق قياسي (١٠٠ مل) Volumetric flask.

٤. دورق مخروطي Conical flask.

٥. كأسين Beakers.

٦. قمع Funnel.

٧. محلول قياسي من كربونات الصوديوم.

٨. دليل الميثيل البرتقالي Methyl orange Indicator.

٤. خطوات التجربة :

١. تملأ السحاحة بمحلول حمض الهيدروكلوريك و تأخذ القراءة الابتدائية للسحاحة

٢. يؤخذ ١٠ مل من محلول كربونات الصوديوم القياسي بواسطة ماصة و ينقل بعناية إلى دورق مخروطي

٣. تضاف قطرة أو قطرتين من دليل الميثيل البرتقالي إلى محلول كربونات الصوديوم في الدورق

٤. يضاف محلول حمض الهيدروكلوريك تدريجيا إلى محلول كربونات الصوديوم مع تحريك الدورق في شكل دائري

٥. عند اقتراب نقطة النهاية يضاف الحمض قطرة قطرة حتى يتغير لون الدليل من أصفر إلى أحمر. و تؤخذ القراءة النهائية للسحاحة.

٦. تعاد الخطوات (١ ـ ٥) ٣ مرات و يؤخذ متوسط الحجم.

التجربة رقم (٣): تعيين مولارية كربونات الصوديوم و بيكربونات الصوديوم

١. مقدمة:

عند إضافة حمض الهيدروكلوريك إلى محلول الخليط في وجود الفينولفثالين فإن التغير في اللون يحدث عندما تتحول الكربونات إلى البيكربونات لذا فإن كمية الحامض المضافة تكافئ نصف الكربونات عندما يضاف بعد ذلك الميثيل البرتقالي إلى نفس المحلول فإن التغير في اللون يحدث عندما يتحول النصف المتبقي من الكربونات (البيكربونات المتكونة) و البيكربونات الأصلية إلى الكلوريد، لذا فإن:

V_1 = حجم الحامض المستخدم في الخطوة الأولى (الفينولفثالين).

V_2 = حجم الحامض المستخدم في الخطوة الثانية (الميثيل البرتقالي).

$2V_1$ = حجم الحامض المكافئ للكربونات.

$V_2 - V_1$ = حجم الحامض المكافئ للبيكربونات.

معادلات التفاعل:

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$$
$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$$

٢. الآمان و السلامة:

١. راجع القواعد العامة للسلامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. الأدوات و المواد المستخدمة:

١. سحاحة Burette.

٢. ماصة Pipette.

٣. دورق قياسي (١٠٠ مل) Volumetric flask.

٤. دورق مخروطي Conical flask.

٥. كأسين Beakers.

٦. قمع Funnel.

٧. محلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك خليط من كربونات الصوديوم و بيكربونات الصوديوم مجهول التركيز.

٨. دليل الميثيل البرتقالي Methyl orange Indicator.

٤. خطوات التجربة:

١. تملأ السحاحة بمحلول حمض الهيدروكلوريك و تأخذ القراءة الابتدائية للسحاحة.

٢. تخذ ١٠ مل من خليط الكربونات و البيكربونات بواسطة ماصة إلى دورق مخروطي.

٣. تضاف قطرة أو قطرتين من دليل الفينولفثالين إلى محلول الخليط في الدورق.

٤. يضاف حمض الهيدروكلوريك تدريجيا إلى محلول الخليط مع تحريك محتويات الدورق في شكل دائري.

٥. عند اقتراب نقطة التعادل يضاف الحمض قطرة قطرة حتى يتغير لون الدليل من بنفسجي إلى عديم اللون ثم تأخذ القراءة النهائية V_1.

٦. يضاف قطرة أو قطرتين من دليل المثيل البرتقالي لنفس محتويات الدورق المخروطي و تسجل القراءة الابتدائية للمعايرة الجديدة.

٧. يستمر في إضافة حمض الهيدروكلوريك حتى يتغير لون الدليل من أصفر إلى أحمر تؤخذ قراءة السحاحة و تسجل القراءة النهائية V_2.

٨. تعاد الخطوات من ١ إلى ٧ ثلاثة مرات.

٩. يؤخذ معدل حجم القياسات الثلاث للدليلين كل على حده.

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. أذكر أسباب تغير التركيب في المواد الآتية:

أ. حمض الهيدروكلوريك.

ب. حمض النتريك.

ج. حمض الكبريتيك.

د. هيدروكسيد الصوديوم و هيدروكسيد البوتاسيوم.

هـ . هيدروكسيد الكالسيوم.

و. الأمونيا.

٢. حضر محلول بإذابة 4 جرام من هيدروكسيد الصوديوم NaOH في 500 مل من الماء المقطر ، أخذ 10 مل من هذا المحلول وتمت معايرته بواسطة حامض الهيدروكلوريك HCl تركيزه 0.1 مولار باستخدام دليل الفينولفثالين. احسب حجم محلول الحامض اللازم للوصول إلى نقطة التعادل.

إجابة الامتحان الذاتي

١. أ. حامض الهيدروكلوريك: يتطاير في التركيز العالية.

ب. حامض الكبريتيك: يمتص الماء لكنه لا يصبح رطباً.

ج. حامض النتريك: متطاير وعرضه للتفكك.

د. هيدروكسيدات الصوديوم و البوتاسيوم: تمتص الرطوبة وتصبح رطبة ، تتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون الموجودة في الهواء.

هـ . هيدروكسيد الكالسيوم: لا تذوب بشكل كامل كما أنها تتفاعل مع ثاني أوكسيد الكربون الموجود في الهواء.

و. الأمونيا: متطاير وهو محلول متغير التركيز.

٢. 20 مل.

أساسيات الكيمياء التحليلية (عملي)

معايرات الترسيب

معايرات الترسيب

2

الجدارة:

أن يكون الطالب قادراً على تنفيذ تجارب معايرات الترسيب.

الأهداف:

بعد الانتهاء من هذه الوحدة يكون الطالب قادرا على:

١. تنفيذ معايرات الترسيب.
٢. تطبيق الأدلة المختلفة.
٣. استنتاج تركيز المجهول في طريقة موهر، فولهارد و فاجان.

الوقت المتوقع:

٨ ساعات.

متطلبات الجدارة:

١. مقرر نظم وتقنيات مختبرية.
٢. مقرر الأمان والسلامة.
٣. مقرر الكيمياء العامة.

التجربة رقم ١: تعيين تركيز محلول كلوريد الصوديوم (طريقة موهر)

١. الخلفية النظرية:

تتفاعل نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم طبقاً للمعادلة التالية:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

راسب أبيض

كذلك فإن نترات الفضة تتفاعل مع K_2CrO_4 معطية راسب لا يذوب من كرومات الفضة:

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$$

راسب أحمر بني

ولكن على الرغم من ذلك فعندما يتواجد CrO_4^{2-} و Cl^- مع بعضهما فسوف يترسب أولاً كلوريد الفضة بفضل انخفاض ذوبانيتها عن ذوبانية كرومات الفضة، لذا فإن Ag_2CrO_4 سوف تترسب بعد الترسب الكامل لـ Cl^- على هيئة AgCl عند نقطة النهاية عندما يحدث هذا فسوف يلاحظ تكون راسب أحمر بني يدل على نقطة النهاية.

ملاحظة:

هناك شرط يجب أن يستوفى وهو إن وسط المعايرة يجب أن يكون متعادلاً أو قاعدي ضعيف pH = 7 – 8 لأنه في الوسط الحمضي:

- فإن أيون CrO_4^{2-} يتحول إلى $Cr_2O_7^{2-}$:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

- فإن كرومات الفضة تذوب في المحاليل الحمضية بفضل تكوين الكرومات الهيدروجينية:

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$$

في الوسط القاعدي تترسب الفضة على هيئة هيدروكسيد كما هو واضحا من المعادلة:

$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH$$

٣. الآمان و السلامة:

١. راجع القواعد العامة للسلامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. الأدوات و المواد المستخدمة:

١. سحاحة Burette.

٢. ماصة Pipette.

٣. دورق قياسي (١٠٠ مل) Volumetric flask.

٤. دورق مخروطي Conical flask.

٥. كأسين Beakers.

٦. قمع Funnel.

٧. محلول قياسي من نترات الفضة Silver nitrate $AgNO_3$.

٨. محلول كلوريد الصوديوم (مجهول التركيز) Sodium Chloride NaCl.

٩. دليل كرومات البوتاسيوم Potassium Chromate Indicator K_2CrO_4.

٤. خطوات التجربة:

١. تملأ السحاحة بمحلول نترات الفضة القياسي (معلوم المولارية).

٢. يوضع ١٠ مل من محلول كلوريد الصوديوم في دورق مخروطي بواسطة الماصة و يضاف إليه نصف مل من محلول كرومات البوتاسيوم Potassium Chromate K_2CrO_4.

٣. تضاف نترات الفضة من السحاحة إلى الدورق بكميات قليلة و يدور بعناية للتأكد من اختلاط المتفاعلين.

٤. يستمر في إضافة نترات الفضة حتى يظهر راسب أحمر أو بني غامض.

٥. يدور الخليط فإذا ذهب اللون الأحمر أضيفت قطرة واحدة من النترات و يستمر العمل على هذا المنوال حتى يتكون راسب احمر لا يزول برج الدورق.

٦. تؤخذ قراءة السحاحة و تسجل كحجم نهائي.

٧. تكرر التجربة ٣ مرات.

التجربة رقم (٢) : تعيين تركيز محلول نترات الفضة (طريقة فولهارد)

١. الخلفية النظرية :

في هذه الطريقة يستخدم الشب الحديديكي أو نترات الحديديك كدليل في وسط حمضي. لذا فعندما يضاف محلول الثيوسيانات إلى محلول $AgNO_3$ المحمض بوجود الشب الحديديكي كدليل (بعبارة أخرى أيونات Fe^{3+}) فسوف يحدث التفاعلان التاليان:

$$Ag^{+} + CNS^{-} \rightarrow AgCNS\downarrow \quad (1)$$
$$Fe^{3+} + 6CNS^{-} \rightarrow [Fe(CNS)_6]^{3-} \quad (2)$$

فالتفاعل رقم (1) يجب أن يحدث أولاً لأن المركب الناتج منه أقل ذوباناً من المركب الناتج من التفاعل رقم (2) لذا فإن تكوين معقد ثيوسيانات الحديدك سوف يبدأ حالاً بعد استنفاذ Ag^{+} من المحلول في هذا الوضع فإن أيون Fe^{3+} أو الشب الحديدكي يمكن استخدامه لإيجاد نقطة النهاية للمعايرة ما بين أيونات Ag^{+} , CNS^{-}.

٢. الآمان و السلامة :

١. راجع القواعد العامة للسلامة.
٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. الأدوات و المواد المستخدمة :

١. سحاحة Burette.
٢. ماصة Pipette.
٣. دورق قياسي (١٠٠ مل) Volumetric flask.
٤. دورق مخروطي Conical flask.
٥. كأسين Beakers - قمع Funnel.
٦. محلول قياسي من نترات الفضة Silver nitrate $AgNO_3$.
٧. محلول ثيوسيانات البوتاسيوم Potassium Thiocyanate KSCN.

٨. حمض النتريك المخفف Diluted Sulphuric Acid.

٤. خطوات التجربة :

١. تملأ السحاحة بمحلول ثيوسيانات البوتاسيوم (معلوم التركيز).
٢. يوضع ١٠ مل من محلول نترات الفضة (مجهول التركيز).
٣. يضاف ٢ مل من حمض النتريك المخفف و المعد للتجربة.
٤. يضاف ٢ مل من نترات الحديديك الذي يستخدم كدليل و تخلط مكونات الدورق بتدويره بعناية.
٥. يضاف محلول الثيوسيانات من السحاحة إلى الدورق بعناية و بكميات قليلة حتى يبدأ لون المحلول (و هو الذي عديم اللون) في التغير إلى اللون الأحمر.
٦. تؤخذ قراءة السحاحة و تسجل كحجم نهائي.
٧. تعاد التجربة ٣ مرات.

التجربة رقم ٣ : تعيين تركيز محلول كلوريد الصوديوم (طريقة فاجان)

١. الخلفية النظرية :

تعتمد هذه الطريقة على استخدام أدلة الامتزاز (أدلة الادمصاص) حيث تمتز أيونات الدليل عند نقطة النهاية على سطح الراسب و يصاحب عملية الامتزاز تغير في لون الدليل. و من أدلة الامتزاز الشائعة دليل الفلوريسين و دليل اليوسين.

في معايرة أيون الكلوريد بواسطة كاشف الفضة ينجذب دليل الفلوريسين (السالب الشحنة) إلى رقيقة $AgCl: Ag^+$ المشحونة بالشحنة الموجبة (مباشرة بعد نقطة النهاية) مكوناً فلوريسنات الفضة الوردية اللون على سطح رقائق AgCl.

٢. الآمان و السلامة :

١. راجع القواعد العامة للسلامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. الأدوات و المواد المستخدمة :

١. سحاحة Burette.
٢. ماصة Pipette.
٣. دورق قياسي (١٠٠ مل) Volumetric flask.
٤. دورق مخروطي Conical flask.
٥. كأسين Beakers - قمع Funnel.
٦. محلول قياسي من نترات الفضة Silver nitrate $AgNO_3$.
٧. محلول كلوريد الصوديوم (مجهول التركيز) Sodium Chloride NaCl.
٨. دكسترين - حمض الخليك Acetic Acid CH_3COOH.
٩. أسيتات الصوديوم Sodium Acetate CH_3COONa.
١٠. دليل الفلوريسين.

٤. خطوات التجربة:

١. تملأ السحاحة بمحلول نترات الفضة القياسي (معلوم المولارية).

٢. يوضع ١٠ مل من محلول كلوريد الصوديوم في دورق مخروطي بواسطة الماصة و يضاف إليه ١ مل من خليط حمض الخليك و خلات الصوديوم (٠,٥ مولار حمض و ٠,٥ مولار ملح الحمض) ثم يضاف ٠,١ جرام من دكسترين.

٣. تضاف نترات الفضة بعناية مع خلط محتويات الدورق بتحريك الدورق في اتجاه دائري و يستمر في إضافة نترات الفضة حتى يتبقى لنقطة التعادل ١ مل، تضاف ٥ قطرات من محلول ثنائي كلوريد الفلوريسين (الدليل).

٤. يواصل التعيير حتى يتغير لون الراسب من أبيض إلى وردي فاتح.

٥. تؤخذ قراءة السحاحة و تسجل كحجم نهائي.

٦. تكرر التجربة ٣ مرات و يؤخذ متوسط الحجم.

التجربة رقم (٤): تقدير مولارية محلول كلوريد الصوديوم بطريقة فولهارد غير مباشرة

١. الخلفية النظرية:

يمكن تطبيق طريقة فولهارد بصورة غير مباشرة لتقدير الكلوريدات أو البروميدات في الوسط الحمضي. في هذا الخصوص تضاف زيادة من محلول نترات الفضة القياسي إلى محلول الهاليد ثم تعاير الزيادة خلفيا (رجوعيا) بواسطة محلول الثيوسيانات القياسي. تظهر الصعوبة في هذه الطريقة نتيجة لتفاعل كلوريد الفضة المترسب مع ثيوسيانات البوتاسيوم المضافة من السحاحة مؤديا ذلك لتكون ثيوسيانات الفضة قليلة الذوبان. كما أن كلوريد الفضة المترسب هذا أكثر ذوبانا من ثيوسيانات الفضة و بالتالي فهو يميل للتفاعل مع معقد ثيوسيانات الحديديك، لهذه الأسباب فإنه يجب في مثل هذه الحالة ترشيح كلوريد الفضة المترسب.

تفاعل ما قبل المعايرة:

$$Ag^{+} \text{ (نترات الفضة قياسي بكمية زائدة)} + Cl^{-} \rightarrow AgCl\downarrow + Ag^{+} \text{ (كمية زائدة)}$$

تفاعل المعايرة الخلفية:

$$Ag^{+} \text{ (الكمية الزائدة)} + CNS^{-} \rightarrow AgCNS\downarrow$$

تفاعل نقطة النهاية (تفاعل الدليل):

$$Fe^{3+} + 6CNS^{-} \rightarrow [Fe(CNS)_6]^{3-}$$

مثال:

أضيفت ١٠ مل من محلول كلوريد الصوديوم المحمض بحامض النتريك المركز إلى ٢٥ مل من محلول نترات الفضة تركيزه ٠,٠٥ مولار. رُشّح الخليط ثم أضيف دليل نترات الحديدك إلى الرشيح و تمت معايرة الرشيح مع محلول ثيوسيانات البوتاسيوم تركيزه ٠,٠٤٥ مولار فتم استعمال ١٢ مل من محلول الثيوسيانات للوصول إلى نقطة التكافؤ. أحسب مولارية محلول كلوريد الصوديوم.

الحل:

التفاعلات الحادثة:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$$
$$AgNO_3 + KCNS \rightarrow AgCNS + KNO_3$$

نحسب عدد مولات نترات الفضة الكلي:

$$\text{Total } AgNO_3 = 0.05 \times \frac{25}{1000}$$
$$\text{Total } AgNO_3 = 1.25 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

نحسب عدد مولات نترات الفضة المتفاعلة مع الثيوسيانات:

نسبة التفاعل هي كالآتي:

$$1\ \text{mol } AgNO_3 \equiv 1\ \text{mol KCNS}$$

$$\frac{0.045 \times \frac{12}{1000}}{\text{mol } AgNO_3 \text{ (reacted with KCNS)}} = \frac{1}{1}$$

$$\text{mol } AgNO_3 \text{ (reacted with KCNS)} = 5.4 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$
$$\text{Total volume of titration} = 10 + 25 + 12$$
$$\text{Total volume of titration} = 47\ \text{ml}$$

$$\text{mol } AgNO_3 \text{ (reacted with NaCl)} = 1.25 \times 10^{-3} - 5.4 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$
$$\text{mol } AgNO_3 \text{ (reacted with NaCl)} = 7.1 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

نسبة التفاعل بين NaCl و $AgNO_3$ هي:

$$1\ \text{mol } AgNO_3 \equiv 1\ \text{mol NaCl}$$

$$\frac{7.1\times10^{-4}}{M_{NaCl}\times\frac{10}{1000}}=\frac{1}{1}$$

$$M_{NaCl}=0.071\,M$$

٢. الأدوات المستخدمة:

١. سحاحة.
٢. ماصة.
٣. دورق قياسي.
٤. دورق مخروطي.
٥. كأس.
٦. قمع.
٧. ورق ترشيح.
٨. مخبار مدرج.

٣. المحاليل والكيمياويات

١. محلول كلوريد الصوديوم مجهول التركيز.
٢. محلول قياسي من نترات الفضة.
٣. محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم.
٤. حامض النتريك المركز.
٥. دليل نترات الحديديك (١٠٪).

٤. خطوات العمل

١. أضف ٤٠ مل (مأخوذة بدقة) من محلول نترات الفضة إلى ١٠ مل (مأخوذة بدقة) من محلول كلوريد الصوديوم.
٢. أضف إلى الخليط (٢- ٣) مل من حامض النتريك المركز.
٣. رشح الخليط باستخدام ورقة ترشيح جافة (ترشيح بالجاذبية).

٤. أضف إلى الرشيح (٢- ٣) مل من دليل نترات الحديديك.
٥. املأ السحاحة بمحلول ثيوسيانات البوتاسيوم.
٦. عاير الرشيح مع محلول ثيوسيانات البوتاسيوم حتى ظهور اللون الأحمر.
٧. أحسب التركيز المولاري لكلوريد الصوديوم.

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. لماذا تستخدم طريقة موهر في الوسط المتعادل ؟

٢. لماذا تستخدم طريقة فولهارد في وسط حامضي؟

٣. لدينا أيونات Cl^- و CrO_4^{2-} في تنافس للتفاعل مع الفضة Ag^+. من الذي يترسب أولا : كلوريد الفضة أم كرومات الفضة؟ لماذا؟

٤. اكتب الصيغة الكيميائية فيما يلي: كلوريد الفضة ،كرومات الفضة ، أيون الكرومات، أيون البيكرومات، أيون الثيوسيانات ، ثيوسيانات الفضة.

إجابة الامتحان الذاتي

١. وذلك للأسباب التالية:

أ. تذوب كرومات الفضة في الأوساط الحمضية:

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$$

كما أن الوسط الحمضي يحول الكرومات إلى الدايكرومات:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

ب. في الوسط القاعدي تترسب الفضة على هيئة هيدروكسيد:

$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH$$

٢. لأنه في الوسط القاعدي يترسب الحديد الثلاثي (الدليل) على شكل هيدروكسيد $Fe(OH)3$.

٣. يترسب كلوريد الفضة لأن ذوبانيته أقل من ذوبانية كرومات الفضة.

٤. كلوريد الفضة: $AgCl$ ، كرومات الفضة: Ag_2CrO_4 ، أيون الكرومات: CrO_4^{2-} ، أيون البيكرومات: $Cr_2O_7^{2-}$ ،أيون الثيوسيانات: SCN^- ، ثيوسيانات الفضة: $AgSCN$.

أساسيات الكيمياء التحليلية (عملي)

معايرات الأكسدة و الاختزال

الجدارة :

أن يكون الطالب قادراً على تنفيذ تجارب معايرات الأكسدة و الاختزال.

الأهداف :

بعد الانتهاء من هذه الوحدة التدريبية يكون الطالب قادرا على:

١. كتابة المعادلة الكاملة و الموزونة لتفاعلات الأكسدة والاختزال.

٢. تنفيذ تجارب الأكسدة و الاختزال بطريقة صحيحة.

٣. استنتاج تركيز المجهول.

الوقت المتوقع :

٦ساعات.

متطلبات الجدارة :

١. مقرر نظم وتقنيات مختبرية .

٢. مقرر الأمان والسلامة .

٣. مقرر الكيمياء العامة .

التجربة رقم (١): تعيين مولارية برمنجنات البوتاسيوم

١. الخلفية النظرية:

أن برمنجنات البوتاسيوم عامل مؤكسد قوي خصوصاً في الوسط الحمضي تصل برمنجنات البوتاسيوم إلى قوتها التأكسدية القصوى كما هو واضح من خلال المعادلة التالية:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O + 3H_2O$$

أو من خلال المعادلة الإلكترونية التالية:

$$MnO_4^{2-} + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

يتضح من المعادلة الأخيرة أن عدد الأكسدة للمنجنيز يتغير من +7 إلى +2.

يعتبر حامض الكبريتيك وسط حمضي مناسب وذلك لعدم تأثيره على البرمنجنات في المحاليل المخففة و لا يوصى باستخدام حمض الهيدروكلوريك لأن بعضاً من البرمنجنات سوف تستهلك في أكسدة حمض الهيدروكلوريك إلى الكلور حسب التفاعل التالي :

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$$

في هذه التجربة فإن التفاعل مابين حمض الأوكساليك و برمنجنات البوتاسيوم يكون كالتالي:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

أو بالصيغة الأيونية:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

يراعى في هذه المعايرة تسخين محلول حامض الأوكساليك إلى حوالي 90 – 60 درجة مئوية حتى لا يتكون راسب بني أثناء المعايرة .

٢. الأمان و السلامة :

١. راجع القواعد العامة للسلامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. الأدوات و المواد المستخدمة :

١. سحاحة Burette.

٢. ماصة Pipette.

٣. دورق قياسي (١٠٠ مل) Volumetric flask.

٤. دورق مخروطي Conical flask.

٥. كأسين Beakers.

٦. قمع Funnel.

٧. محلول قياسي من حمض الأكساليك Oxalic Acid $H_2C_2O_4$.

٨. محلول برمنجنات البوتاسيوم (مجهول التركيز) Potassium Permanganate $KMnO_4$.

٩. حمض الكبريتيك المخفف Dilute Sulphuric Acid.

٤. خطوات التجربة :

١. يوضع ١٠ مل من محلول حمض الأكساليك (مادة سامة !) بعناية في دورق مخروطي بواسطة الماصة ثم يضاف إليه ٥ مل من حمض الكبريتيك المخفف المعد لهذه التجربة.

٢. تملأ السحاحة بمحلول برمنجنات البوتاسيوم.

٣. يضاف برمنجنات البوتاسيوم بعناية مع خلط محتويات الدورق بتحريك الدورق في اتجاه دائري (يلاحظ اختفاء لون البرمنجنات من جراء التفاعل).

٤. يستمر في إضافة البرمنجنات بعناية حتى ظهور لونه ثانيا في محلول التعيير.

٥. تؤخذ قراءة السحاحة و تسجل كقراءة نهائية.

٦. تعاد التجربة ٣ مرات و يؤخذ متوسط الحجم.

٧. تعاد الخطوات السابقة بتسخين محلول الأكساليك إلى درجة حرارة حوالي 70 درجة مئوية ثم يعاير قبل أن يبرد.

التجربة رقم (٢): تعيين مولارية ثيوكبريتات الصوديوم

١. الخلفية النظرية:

في هذه التجربة (معايرات اليود المباشرة) يستخدم اليود (عامل مؤكسد ضعيف) لمعايرة عامل مختزل قوي و هو ثيوكبريتات الصوديوم.

الطرق المباشرة ليود عادة ما تجرى في وسط متعادل أو قاعدي ضعيف أو حمضي ضعيف و ذلك للأسباب التالية:

١. في الوسط القاعدي القوي يتحول اليود إلى ايون الهيبوأيودات IO^- و اليوديد I^-:

$$I_2 + 2OH^- \rightarrow IO^- + I^- + H_2O$$

٢. في الوسط الحمضي القوي يتأثر النشا الذي يستخدم كدليل في هذه المعايرة حيث يحدث له تميؤ و يتحلل مما يؤثر على نقطة النهاية. كما يتأكسد أيضا اليوديد بفعل أكسجين الهواء في الوسط الحمضي القوي:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

٢. الأمان و السلامة:

١. راجع القواعد العامة للسلامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. الأدوات و المواد المستخدمة:

١. سحاحة Burette.

٢. ماصة Pipette.

٣. دورق قياسي (١٠٠ مل) Volumetric flask.

٤. دورق مخروطي Conical flask.

٥. كأسين Beakers

٦. قمع Funnel.

٧. محلول اليود (مجهول التركيز).

٨. محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم Sodium Thiosulfate $Na_2S_2O_3$.

٩. دليل النشا Starch Indicator.

٤. خطوات التجربة :

١. تملأ السحاحة بمحلول اليود.

٢. تنقل ١٠ مل من محلول ثيوكبريتات الصوديوم القياسي إلى دورق مخروطي و يضاف إليها ٣ مل من محلول النشا المعد لهذه التجربة و يحرك محتويات الدورق في شكل دائري ليتم خلاط محتوياته.

٣. يضاف محلول اليود من السحاحة مع استمرار تحريك الدورق في شكل دائري حتى يظهر لون أزرق باهت.

٤. تؤخذ قراءة السحاحة و تسجل كقراءة نهائية.

٥. تعاد التجربة ٣ مرات و يؤخذ متوسط الحجم.

التجربة رقم (٣): تقييس محلول ثيوكبريتات الصوديوم باستخدام محلول قياسي من يودات البوتاسيوم النقية

١. الخلفية النظرية:

في هذه التجربة تستخدم الطريقة الأيودومترية لتقييس (تعيير) محلول ثيوكبريتات الصوديوم حيث يتفاعل محلول يودات البوتاسيوم القياسي KIO_3 مع زيادة من يوديد البوتاسيوم في المحلول المحمض ثم يعاير اليود المتحرر مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم المضاف من السحاحة حتى يتغير اللون البني لمحلول اليود المتحرر إلى الأصفر الباهت ثم تضاف بضعة قطرات من محلول النشا معطية محلولا أزرق. بعد ذلك تستمر إضافة محلول الثيوكبريتات نقطة نقطة حتى يختفي اللون الأزرق.

التفاعلات الحادثة كما يلي:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 3I_2$$
$$\text{Or: } KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 \rightarrow 3K_2SO_4 + 3H_2O + 3I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$
$$\text{Or: } I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

مثال:

أضيف ١ جرام من يوديد البوتاسيوم إلى ١٠ مل من محلول يودات البوتاسيوم تركيزه ٠,٠٢٥ مولار المحمض بحامض الكبريتيك المخفف. تمت معايرة اليود المتحرر من هذا التفاعل مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم فكان الحجم المستعمل من الثيوكبريتات للوصول إلى نقطة التعادل ١٥ مل. أحسب التركيز المولاري لمحلول ثيوكبريتات الصوديوم.

الحل:

التفاعلات الحادثة هي كالآتي:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

نسب التفاعل هي كالآتي:

$$IO_3^- \equiv 3I_2$$
$$I_2 \equiv 2S_2O_3^{2-}$$

$$\therefore \quad IO_3^- \equiv 6S_2O_3^{2-}$$

أي أن:

$$1 \text{ mol } IO_3^- \equiv 6 \text{ mol } S_2O_3^{2-}$$

و يحسب تركيز الثيوكبريتات كالآتي:

$$\frac{0.025 \times \frac{10}{1000}}{M_{S_2O_3^{2-}} \times \frac{15}{1000}} = \frac{1}{6}$$

$$M_{S_2O_3^{2-}} = 0.1M$$

٢. الأدوات

١. ساحة.
٢. ماصة.
٣. دورق قياسي.
٤. دورق مخروطي.
٥. كأس.
٦. مخبار مدرج.
٧. ملعقة وزن.
٨. ميزان حساس.

٣. الكيمياويات و المحاليل

١. يوديد البوتاسيوم الصلب.
٢. محلول ثيوكبريتات الصوديوم مجهول التركيز.
٣. محلول قياسي من يودات البوتاسيوم.
٤. محلول مخفف من حامض الكبريتيك
٥. دليل النشا.

٤. طريقة العمل

١. انقل بالماصة ٥ مل من محلول يودات البوتاسيوم إلى دورق مخروطي.
٢. أضف إلى الدورق ١ جرام من يوديد البوتاسيوم.
٣. حمّض محلول الدورق بحمض الكبريتيك المخفف.
٤. املأ السحاحة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم.
٥. .عاير اليود المتحرر مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يصبح محلول الدورق ذو لون أصفر باهت.
٦. أضف دليل النشا إلى محلول الدورق فينتج لون أزرق غامق.
٧. استمر بالمعايرة حتى زوال اللون الأزرق.

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. لماذا لا يستخدم حامض الهيدروكلوريك أو حامض النتريك كوسط حمضي عند استخدام برمنجنات البوتاسيوم في المعايرة .

٢. استخدمت 35 سم^{٣} من محلول برمنجنات البوتاسيوم لأكسدة 0.2145 جرام من عينة لحامض الأوكساليك ثنائي المائية احسب تركيز محلول برمنجنات البوتاسيوم.

إجابة الامتحان الذاتي

١. وذلك للأسباب التالية:

أ. بعض البرمنجنات تستهلك في أكسدة حامض HCl إلى الكلور:

$$KmnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

ب. حامض HNO_3 عامل مؤكسد ويمكن أن يتداخل مع التأثير المؤكسد للبرمنجنات .

٢. 0.01952 مولار.

أساسيات الكيمياء التحليلية (عملي)

معايرات المركبات التي تتضمن تكوين مركب معقّد

معايرات المركبات التي تتضمن تكوين مركب معقّد

٤

الجدارة:

أن يكون الطالب قادراً على تنفيذ معايرات المركبات التي تتضمن تكوين مركب معقّد.

الأهداف :

بعد الانتهاء من هذه الوحدة يكون الطالب قادرا على الآتي:

تنفيذ هذه المعايرة .

استنتاج التركيز المجهول.

الوقت المتوقع للتدريب :

ساعتان.

متطلبات الجدارة:

١. مقرر نظم وتقنيات مختبرية.

٢. مقرر الأمان والسلامة في المختبرات الكيميائية.

٣. مقرر الكيمياء العامة.

التجربة رقم (١): تعيين تركيز الكالسيوم و المغنيسيوم في خليط

١. الخلفية النظرية:

يطلق لفظ الماء المعسر عندما تكون عينة الماء محتوية عادة على $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}$ أو أي أيون آخر له القدرة على تكوين ستيرات Stearates غير ذائبة. و الماء العسر نوعان :

١. الماء ذو العسرة المؤقتة : سببه وجود بيكربونات الكالسيوم و المغنيسيوم والحديد يمكن التخلص من هذه الأملاح إما بالغليان أو إضافة ماء الجير (هيدروكسيد الكالسيوم) .

٢. الماء ذو العسرة الدائمة : سببه وجود كبريتات الكالسيوم و المغنيسيوم والحديد وأحياناً كلوريدات هذه المعادن لا يمكن إزالة هذه الأملاح بالغليان ، بل يجب إتباع الطرق التالية:

- إضافة كربونات الصوديوم .
- استخدام مزيلات العسرة التجارية مثل Permutit حيث أن هذا المركب ينتمي لطائفة من المركبات تسمى الزيوليتات Zeolites وهي سليكات معدنية طبيعة المنشأ.
- استخدام المبادلات الأيونية Ion exchange resins.

يمكن تقدير أيونات الكالسيوم و المغنيسيوم الموجودة في المحاليل بالمعايرة مع محلول EDTA حيث يكوِّن كل منهما معقداً مخلبياً Chelate Complex طبقاً للمعادلة:

$$M^{2+} + H2Y^{2-} \rightarrow MY^{2-} + 2H^{+}$$

حيث أن:

M^{2+} : تمثل Ca^{2+} أو Mg^{2+} .

H_2Y^{2-}: هو ملح ثنائي الصوديوم لـ إدتا (الشكل ١).

$HOOCCH_2$, $HOOCCH_2$ \\ $N - CH_2 - CH_2 - N$ / CH_2COONa , $CH_2COONa.2H_2O$

الشكل (١): التركيب الكيميائي للعامل المعقد ملح إدتا (اثيلين ثنائي امين رباعي حمض الخليك ثنائي الصوديوم Na_2H_2Y)

يتكون مركب معقد نتيجة لتفاعل محلول EDTA مع أيون العنصر بنسبة ١:١ بغض النظر عن تكافؤ العنصر ، ففي حالة تفاعل EDTA مع Ca^{2+} يتم ضبط الرقم الهيدروجيني عند pH=12 ثم يضاف دليل الميروكسيد الذي يكوّن مركبا معقداً مع Ca^{2+} ثم يجري المعايرة باستخدام محلول EDTA حتى نقطة النهاية.

عندما يتفاعل إدتا مع Mg^{2+} وCa^{2+} يتم ضبط الرقم الهيدروجين عند pH=10 ثم يضاف دليل أيريكروم بلاك تي الذي يكون مركبا معقداً مع Mg^{2+} وCa^{2+} ثم تجري المعايرة باستخدام محلول EDTA حتى نقطة النهاية.

٢. الآمان و السلامة :

١. راجع القواعد العامة للسلامة.
٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. الأدوات و المواد المستخدمة :

١. سحاحة Burette.
٢. ماصة Pipette.
٣. دورق قياسي (١٠٠ مل) Volumetric flask.
٤. دورق مخروطي Conical flask.
٥. كأسين Beakers
٦. قمع Funnel.
٧. محلول إدتا القياسي.
٨. محلول خليط من Ca^{2+} و Mg^{2+} (مجهول التركيز).
٩. محلول منظم من هيدروكسيد الأمونيوم و كلوريد الأمونيوم (pH = 10 و pH = 12).
١٠. محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (٢٠٪) - دليل إيريوكروم بلاكتي Eriochrome Black T و الميروكسيد.
١١. ورق pH قياسي.

٤. خطوات التجربة:

أ ـ تعيين تركيز الكالسيوم:

١. خذ ١٠ مل من محلول الخليط إلى دورق مخروطي بالماصة.
٢. أضف قطرات من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم للحصول على $pH = 12$ و يمكن التأكد من ذلك باستخدام ورق pH القياسي.
٣. أضف دليل الميروكسيد.
٤. أضف محلول إدتا من السحاحة حتى يتغير لون المحلول من الأحمر القرمزي إلى اللون البنفسجي.
٥. تؤخذ قراءة السحاحة و تسجل كقراءة نهائية (و يكون حجم EDTA في هذه الحالة مكافئ للكالسيوم V_1).
٦. تعاد الخطوات السابقة ٣ مرات.

ب ـ تعيين تركيز المغنيسيوم:

١. خذ ١٠ مل من محلول الخليط إلى دورق مخروطي بالماصة.
٢. أضف قطرات من المحلول المنظم (هيدروكسيد الأمونيوم + كلوريد الأمونيوم) للحصول على $pH = 10$.
٣. أضف قطرات من دليل إيريوكروم بلاكتي.
٤. أضف محلول إدتا من السحاحة حتى يتغير لون المحلول من الأحمر إلى اللون الأزرق.
٥. تؤخذ قراءة السحاحة و تسجل كقراءة نهائية (يكافئ الحجم في هذه الحالة الحجم المكافئ للكالسيوم و للمغنيسيوم V_2).
٦. تعاد الخطوات السابقة ٣ مرات و يؤخذ متوسط الحجم. يحسب الحجم المكافئ للمغنيسيوم $V = V_1 - V_2$.

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. اشرح مما ينشأ عسر الماء ؟ اذكر أنواعه وأسباب تكوين كل نوع .

٢. أضيف محلول منظم وبضع قطرات من دليل إيروكروم بلاك تي إلى 50 سم^3 من الماء الحنفية احتاج المحلول للمعايرة الكاملة إلى 9.8 سم^3 من ٠,٠١ مولار من محلول إدتا. احسب عسرة الماء مقدرة ب ppm من الكالسيوم مفترضاً بأن سبب العسرة هي أملاح الكالسيوم.

إجابة الامتحان الذاتي

١. يطلق لفظ الماء المعسر عندما تكون عينة الماء محتوية عادة على Ca , Mg , Fe أو أي أيون آخر له القدرة على تكوين ستيرات stearates غير ذائبة.

الماء العسر نوعان :

- الماء ذو العسرة المؤقتة : سببه وجود بيكربونات الكالسيوم و المغنيسيوم والحديد يمكن التخلص من هذه الأملاح إما بالغليان أو إضافة ماء الجير (هيدروكسيد الكالسيوم) .

- الماء ذو العسرة الدائمة : سببه وجود كبريتات الكالسيوم و المغنيسيوم والحديد وأحياناً كلوريدات هذه المعادن لا يمكن إزالة هذه الأملاح بالغليان ، بل يجب إتباع الطرق التالية :

إضافة كربونات الصوديوم .

استخدام مزيلات العسرة التجارية مثل permutit حيث أن هذا المركب ينتمي لطائفة من المركبات تسمى الزيوليتات Zeolites وهي سليكات معدنية طبيعة المنشأ .

استخدام المبادلات الأيونية Ion exchange resins .

٢. 78.6 ppm .

أساسيات الكيمياء التحليلية (عملي)

التحليل الوزني

التحليل الوزني

٥

الجدارة:

أن يكون الطالب قادرا تنفيذ تجارب التحليل الوزني بطريقة صحيحة.

الأهداف :

١. أن يكون الطالب قادراً على تنفيذ التجارب.
٢. أن يكون الطالب قادراً على إجراء الحسابات واستنتاج عدد جزيئات ماء التبلر الموجودة في كلوريد الباريوم المائي .
٣. أن يكون الطالب قادراً على إجراء الحسابات واستنتاج النسبة المئوية للصوديوم في العينة.

الوقت المتوقع :

٦ ساعات.

متطلبات الجدارة :

١. مقرر نظم وتقنيات مختبرية .
٢. مقرر الأمان والسلامة .
٣. مقرر الكيمياء العامة .

التحليل الوزني

١. مقدمة :

في التحليل الوزني يتم ترسيب العنصر المراد تقديره على شكل مركب شحيح الذوبان و بعد تجفيفه (أو حرقه) يمكن وزنه و بعد الحسابات تستنتج نسبته في العينة.

و تتم عملية التحليل الوزني على عدة خطوات و هي:

١. المعالجة المبدئية.
٢. الترسيب.
٣. الترشيح.
٤. التجفيف أو الحرق.
٥. الوزن.
٦. الحسابات.

أ ـ المعالجة المبدئية:

في هذه المرحلة يتم ضبط الظروف المناسبة للتجربة كضبط درجة الحرارة و الرقم الهيدروجيني و الأحجام و التراكيز و فصل المتداخلات.

ب ـ الترسيب:

يتم اختيار الراسب المناسب بحيث يكون شحيح الذوبان.

ج ـ الترشيح:

يستخدم طريقتين في عملية الترشيح:

١. الترشيح بواسطة ورق الترشيح: يستخدم ورق الترشيح عديم الرماد بحيث أنه لا يتبقى من الورق إلا كمية ضئيلة جدا يمكن إهمالها $1 X 10^{-5}$ جرام. تختار المسامات المناسبة لترشيح الراسب بحيث لا تسمح بمرور الحبيبات من خلالها.
٢. الترشيح بواسطة بوتقة الترشيح: يتم الترشيح بهذه الطريقة في الحالات التي يجفف فيها الراسب و لا يمكن حرقه في وجود الورقة.

ج ـ التجفيف أو الحرق:

يتم التجفيف عند درجة 110 درجة مئوية في فرن تجفيف لمدة ساعة تقريبا و بعد ذلك ينقل إلى المجفف لكي. يوزن الراسب بعد أن يبرد.

للحصول على الصورة الموزونة نضطر في بعض التجارب إلى الحرق الذي يتم عند درجة عالية، عادة 450 ـ 900 ، يمكن أن تصل حتى 1200 درجة مئوية.

د ـ الوزن:

في عملية الوزن يستخدم ميزان حساس بحيث أن نحصل على دقة 0.00001 ± جرام.

و ـ الحسابات:

يتم حساب أولا المعامل الوزني GF:

$$GF=\frac{\text{MW (or atomic weight) of analyte}}{\text{MW of weighed substance}}\times\frac{a}{b}$$

علما بأن:

MW : الوزن الجزيئي.

analyte : المادة المراد تقديرها.

Weighed substance : المادة الموزونة.

a : عدد مولات المادة المراد تقديرها.

b : عدد مولات المادة الموزونة.

و يحسب وزن المادة المراد تقديرها:

$$\text{Weight of analyzed substance (g)} = GF \times \text{weight of precipitate (g)}$$

و أخيرا تحسب النسبة لمئوية للمادة المراد تقديرها:

$$\text{Weight \% of analyzed substance} = \frac{\text{GF} \times \text{weight of precipitate (g)}}{\text{weight of sample (g)}} \times 100$$

مثال:

تم ترسيب عنصر الكالسيوم الموجود في عينة من ماء الصنبور (حجمها 200 مل) على شكل أكسالات الكالسيوم CaC2O4. بعد الترسيب يتم ترشيح غسل و حرق الراسب في بوتقة وزنها 26.6002 جرام. وزن البوتقة + CaO = 26.7134 جرام. احسب وزن Ca الموجود في 100 مل من الماء.

الحل:

ـ أولا نحسب GF:

$$\text{GF} = \frac{40.08}{56.08} = 0.7147$$

علما بأن:

الوزن الذري للكالسيوم يساوي 40.08.

الوزن الجزيئي لـ CaO = 56.08.

ـ نحسب وزن Ca في العينة (200) مل:

$$\text{Weight of Ca (g)} = 0.7147 \times 0.1132\ \text{(g)} = 0.8094\ \text{g}$$

علما بأن وزن الراسب بعد الحرق (CaO) = 26.7134 – 26.6002 = 0.1132 جرام.

ـ نحسب وزن ca في 100 مل:

$$0.8094 \text{ g} \rightarrow 200 \text{ ml}$$

$$x \rightarrow 100 \text{ ml}$$

$$x = 0.4047 \text{ g}$$

التجربة رقم (١): تقدير جزيئات ماء التبلر في كلوريد الباريوم المائي

١. الخلفية النظرية :

يفقد كلوريد الباريوم المائي جزيئات ماء التبلر عند رفع درجة حرارته إلى حوالي 200 ^{o}C لمدة نصف ساعة تقريباً ، وبذلك يمكن وزن عينة منه قبل وبعد التجفيف ، ومن النقص في الوزن يمكن حساب عدد جزيئات ماء التبلر .

٢. الآمان و السلامة :

١. راجع القواعد العامة للسلامة.
٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. المواد الكيميائية و الأدوات :

١. كلوريد الباريوم المائي $BaCl_2.xH_2O$.
٢. ماء مقطر Distilled water.
٣. فرن تجفيف Drying oven.
٤. مجفف Desiccator.
٥. بوتقة Crucible.
٦. ميزان حساس.

٤. خطوات التجربة :

١. زِن بدقة 1.0000 جرام تقريبا من كلوريد الباريوم المائي في بوتقة جافة فارغة نظيفة معلوم وزنها.
٢. ضع البوتقة داخل فرن التجفيف لمدة 30 دقيقة.
٣. اخرج البوتقة من الفرن و ضعها في الحال داخل المجفف لمدة 20 دقيقة حتى تبرد تماما.
٤. زِن البوتقة و بداخلها كلوريد الباريوم اللامائي Anhydrate barium chloride و أوجد وزنه.
٥. أحسب عدد جزيئات ماء التبلر في العينة.

٥. **الحسابات:**

$MW\ of\ BaCl_2.xH_2O \rightarrow MW\ of\ BaCl_2$

$208.246 + 18x \rightarrow 208.246$

………………... → ……….

و من هذه المعادلة يمكن إيجاد قيمة x و التي تعبر عن عدد جزيئات ماء التبلر.

التجربة رقم (٢): تقدير الصوديوم

١. الخلفية النظرية:

يتم تقدير الصوديوم على هيئة صوديوم خلات يورانيل الزنك $NaZn(UO)_2(CH_3COO)_9.6H_2O$ حيث يتم بترسيبه بواسطة محلول خلات يورانيل الزنك المحمضة بحمض الخل ، ونظراً لقابلية الراسب الشديدة للذوبان أثناء الترشيح يتم ترشيحه بالطريقة التالية:
يغسل الراسب بجزء صغير من المرسب لإزالة أي أملاح أخرى موجودة ثم يغسل بالإيثانول الذي يزيل الزيادة من المرسب ثم يغسل بالاسيتون الذي يسهل ويسرع من عملية التجفيف.

٣. الآمان و السلامة:

١. راجع القواعد العامة للسلامة.
٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. المواد الكيميائية و الأدوات:

١. محلول كلوريد الصوديوم تريكزه 2g/L.
كاشف خلات يورانيل الزنك*.
٢. الإيثانول.
٣. الأسيتون.
٤. ماء مقطر.
٥. أدوات ترشيح (بوتقة ترشيح رقم ٤).
٦. ميزان حساس.
٧. كأس سعة 50 مل.
٨. ماصة.
٩. موقد بنزن.

* يحضر كاشف خلات يورانيل الزنك بخلط أحجام متساوية من المحلول (أ) و المحلول (ب). يترك الخليط لمدة 24 ساعة ثم يرشح).

أ ـ المحلول (أ): ذوب 20 جرام من خلات اليورانيل $UO_2(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$ المبلور في 4 مل من حمض الخليك المركز و 100 مل من الماء (ربما يكون التسخين ضروري).

ب ـ المحلول (ب): ذوب 60 جرام من خلات الزنك $Zn(C_2H_3O_2)_2.3H_2O$ في 3 مل من حمض الخليك المركز و 100 مل من الماء.

٤. خطوات التجربة:

١. انقل بدقة 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم تركيزه 2g/L إلى كأس سعة 50 مل.

٢. بخر المحلول حتى الجفاف على لهب بنزن.

٣. أذب الملح المتبقي في حوالي 1 مل من الماء المقطر، ثم أضف 10 مل من كاشف خلات يورانيل الزنك.

٤. اترك المحلول عند درجة حرارة الغرفة لمدة ٤٥ دقيقة.

٥. رشح المحلول خلال بوتقة الترشيح رقم ٤ المعلوم وزنها من قبل.

٦. أغسل الراسب خمس مرات ـ كل مرة بحوالي 2 مل من كاشف خلات يورانيل الزنك.

٧. أغسل الراسب خمس مرات ـ كل مرة بحوالي 2 مل من الإيثانول.

٨. أغسل الراسب خمس مرات ـ كل مرة بحوالي 2 مل من الأسيتون.

٩. أترك الراسب ليجف عند درجة حرارة الغرفة لمدة 30 دقيقة، و أوجد وزن الراسب.

٥. الحسابات:

يحسب المعامل الوزني GF كالآتي:

$$GF = \frac{\text{atomic weight of sodium}}{\text{MW of } NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9.6H_2O}$$

و تحسب النسبة المئوية للصوديوم كالآتي:

$$\%(Na) = \frac{\text{wt. of precipitate} \times GF}{\text{sample weight}} \times 100$$

التجربة رقم (٣): تقدير الكلوريد

١. الخلفية النظرية

يتم تقدير الكلوريد (كمجموعة متأينة) بترسيبه على هيئة كلوريد الفضة الشحيح الذوبان بواسطة محلول نترات الفضة. و يلاحظ إضافة حمض النتريك المركز خلال التجربة ليساعد على تجميع الراسب و منع التداخل من بعض الآنيونات الأخرى مثل الكربونات و الفوسفات.

$$Cl^{-} + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NO_3^{-}$$

كما يلاحظ تجميع الراسب في مكان مظلم لا يتأثر بضوء الشمس.

مثال:

عينة غير نقية من ملح كلوريد الصوديوم وزنها ٥,٣٢ جرام أضيف لها محلول من نترات الفضة فترسب جميع الكلوريد الموجود في العينة على هيئة كلوريد الفضة وزنه ٥,٣٧ جرام. أحسب النسبة المئوية الوزنية للكلوريد في العينة.

الحل:

نحسب أولا المعامل الوزني Gravimetric Factor (GF):

$$GF=\frac{\text{MW (or atomic weight) of analyte}}{\text{MW of weighed substance}}\times\frac{a}{b}$$

علما بأن:

MW : الوزن الجزيئي، analyte : المادة المراد تقديرها ، Weighed substance : المادة الموزونة (وزن الراسب)، a : عدد مولات المادة المراد تقديرها ، b : عدد مولات المادة الموزونة.

$$GF = \frac{35.5}{143.5}$$

$$GF = 0.2474$$

و أخيرا نحسب نسبة الكلوريد في العينة كالآتي:

$$\text{Weight \% of analyzed substance} = \frac{\text{GF} \times \text{weight of precipitate (g)}}{\text{weight of sample (g)}} \times 100$$

$$Cl\% = \frac{0.2474 \times 5.37}{5.32} \times 100$$

$$Cl\% = 25.\%$$

٢. الأدوات المستخدمة

١. كأس سعة ٤٠٠ مل.
٢. ميزان حساس.
٣. محراك زجاجي.
٤. جهاز ترشيح.
٥. بوتقة ترشيح.

٣. المحاليل الكيميائية و الكيمياويات

١. كلوريد الصوديوم الجاف.
٢. حمض النيتريك المركز.
٣. حمض النيتريك (v/v) 1%.
٤. محلول نترات الفضة 0.2N.

٤. طريقة العمل:

١. أوزن بدقة ٠,٣ جرام من كلوريد الصوديوم الجاف و أنقلها إلى كأس سعة ٤٠٠ مل.
٢. أذب العينة في قليل من الماء المقطر ثم خفف المحلول بالماء إلى حوالي ١٥٠ مل.
٣. أضف حوالي ١٠ قطرات من حمض النيتريك المركز.
٤. أضف محلول نترات الفضة $0.2N$ مع التقليب ببطء حتى يكتمل الترسيب (يمكنك التأكد من ذلك بترك المحلول فترة ليستقر ثم أضف بضع قطرات أخرى من المرسب فلا يتكون راسب جديد).
٥. سخن المحلول المعلق حتى الغليان مع التقليب حتى يتجمع الراسب.
٦. أبعد الكأس عن اللهب، اترك الراسب ليستقر و اكشف مرة أخرى عن تمام الترسيب، فإذا لم يتكون راسب جديد كرر التسخين مع التقليب.
٧. ضع الكأس مغطي بزجاجة ساعة في مكان مظلم لمدة ٤٥ دقيقة.
٨. رشح المحلول خلال بوتقة ترشيح رقم ٤ سبق وزنها من قبل.
٩. أغسل الراسب بمحلول مخفف من حمض النتريك.
١٠. ضع البوتقة و بداخلها الراسب في فرن التجفيف عند ٢٠٠ درجة مئوية لمدة ٤٥ دقيقة.
١١. أخرج البوتقة من الفرن و ضعها في المجفف لمدة ٢٠ دقيقة حتى تبرد تماما و أوزن الراسب.
١٢. أحسب النسبة المئوية للكوريد في العينة المعطاه لك.

النتائج:

وزن البوتقة + كلوريد الصوديوم =

وزن البوتفة فارغة =

وزن كلوريد الصوديوم =

وزن البوتقة + كلوريد الفضة =

وزن البوتقة فارغة =

وزن كلوريد الفضة =

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. اذكر خطوات التحليل الوزني.

٢. أحسب المعمل الوزني فيما يلي:

م.	المادة المراد تقديرها	الراسب
أ	P	Ag_3PO_4
ب	K_2HPO_4	Ag_3PO_4
ج	Bi_2S_3	$BaSO_4$

٣. تم تقدير أيون الفوسفات PO_4^{3-} بعد ترسيبه على شكل مركب $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$. وزن العينة يساوي ٠,٢٧١١ جرام و وزن الراسب يساوي ١,١٦٨٢ جرام. احسب النسبة المئوية للفوسفور P في العينة.

إجابة الامتحان الذاتي

١. خطوات التحليل الوزني هي:

١. المعالجة المبدئية.
٢. الترسيب.
٣. الترشيح.
٤. التجفيف أو الحرق.
٥. الوزن.
٦. الحسابات.

٢. (أ) ٠,٠٤٣٥٤ ، (ب) ٠,١٩١٣٥ ، (ج) ٠,٧٣٤٢٩.

٣. ٧,١١١ ٪.

أساسيات الكيمياء التحليلية (عملي)

الكشف عن الشقوق القاعدية (الكاتيونات)

الجدارة:

بعد الانتهاء من هذه الوحدة يكون الطالب قادرا على الكشف عن الشقوق القاعدية للأملاح البسيطة.

الأهداف:

أن يكون الطالب قادراً على تنفيذ تجارب الكشف عن الكاتيونات في الأملاح البسيطة و استنتاج وجود أو عدم وجود هذه الكاتيونات في المجاهيل.

الوقت المتوقع:

١٠ ساعات.

متطلبات الجدارة:

١. مقرر "نظم وتقنيات مختبرية".
٢. مقرر "الآمان والسلامة في المختبرات الكيميائي".
٣. مقرر "الكيمياء العامة".

الكشف عن الشقوق القاعدية (الكاتيونات)

١. مقدمة:

التحليل النوعي هو أحد أقسام الكيمياء التحليلية العملية و هدفه الرئيسي هو الكشف عن مكونات عينة ما معتمدا أساسا على خواصها الكيمائية أو الفيزيائية. ينقسم هذا النوع من التحليل الكيميائي إلى فرعين: تحليل المركبات الغير عضوية و تحليل المركبات العضوية. في هذا الجزء سنتعرف على طرق الكشف عن كاتيونات (الشقوق القاعدية) و آنيونات (الشقوق الحامضية) الأملاح البسيطة و المخاليط للمواد غير العضوية. و هناك العديد من الاختبارات التي تجرى على العينة و هي:

١. اللون.
٢. اختبار الذوبانية.
٣. الاختبارات الرطبة.
٤. الاختبارات الجافة.

أ ـ اللون:

قد يفيد في أخذ فكرة مبدئية عن الملح كما هو موضح في الجدول (٦ ـ ١):

الجدول (٦ ـ ١): العلاقة بين لون الملح و العنصر المحتمل

لون الملح أو محلوله	العنصر المحتمل
أزرق قاتم	احتمال وجود نحاس
أخضر باهت	احتمال وجود الحديدوز
أخضر	احتمال وجود نحاس أو نيكل
أخضر قاتم	احتمال وجود كروم
أصفر	احتمال وجود حديديك
لون البشرة	احتمال وجود منجنيز
أحمر وردي	احتمال وجود كوبلت

ب ـ اختبار الذوبانية:

تذوب كمية صغيرة من الملح في كمية مناسبة من الماء و ينتج محلولا شفافا (في حالة كون الملح قابل للذوبان). و الجدول التالي يوضح المركبات الشائعة الذوبان في الماء:

الجدول (٦-٢): قابلية ذوبان المركبات في الماء

المركبات التي تذوب في الماء	
المركبات	القابلية للذوبان
الكلوريدات، البروميدات و اليوديدات	كلها تذوب في الماء فيما عدا أملاح Ag^{+}، Hg_2^{2+} و Pb^{2+} - كلوريد و بروميد الرصاص يذوب في الماء الساخن – كلوريدات البزموث و الأنتمون يصعب إذابتها في الماء
البيكربونات	كلها تذوب في الماء
الكبريتات	كلها تذوب في الماء فيما عدا كبريتات Ba^{2+} و Sr^{2+} - أما كبريتات Pb^{2+} و Ca^{2+} فهي قليلة الذوبان في الماء
النتريتات	كلها تذوب في الماء فيما عدا نتريت Ag^{+}
النترات	كلها تذوب في الماء
الكلورات	كلها تذوب في الماء
المركبات التي لا تذوب في الماء (شحيحة الذوبان)	
المركبات	القابلية لذوبان
الكربونات	لا تذوب في الماء فيما عدا كربونات Na^{+} و K^{+} و NH_4^{+}
الفوسفات و الأوكسالات	لا تذوب في الماء فيما عدا أملاح Na^{+} و K^{+} و NH_4^{+}
الكبريتات	لا تذوب في الماء فيما عدا كبريتات الفلزات القلوية
الكبريتيدات	لا تذوب في الماء فيما عدا كبريتيدات Na^{+} و K^{+} و NH_4^{+} و Ca^{2+} و Sr^{2+} و Ba^{2+}
الأكسيدات و الهيدروكسيدات	لا تذوب في الماء فيما عدا مركبات Na^{+} و K^{+} - أما هيدروكسيدات Ca^{2+} و Sr^{2+} و Ba^{2+} فهي قليلة الذوبان في الماء

ج- الاختبارات الرطبة Wet tests:

تجرى على محاليل العينات و يمكن أن ينتج عنها:

١. تكون راسب ذو لون معين.

٢. تغير لون المحلول.

٣. تصاعد غاز يمكن التعرف عليه من خلال رائحته أو لونه.

د: الاختبارات الجافة Dry tests:

تجرى على المادة الصلبة مثل إحراقها على موقد بنزن Bunsen burner أو بغمس طرف من البلاتين في محلول العينة و وضعه في اللهب حيث ينتج إشعاع ذو لون معين للعنصر المراد كشفه.

و تمتاز الكاتيونات بصفات مشتركة كما تمتاز الآنيونات بصفات مشتركة تختلف عن الكاتيونات و لذا تختلف طرق الكشف من مجموعة إلى أخرى.

٢. توزيع الكاتيونات:

صنفت الكاتيونات الشائعة إلى ستة مجموعات (الجدول ٦ ـ٣) و كل مجموعة تمتاز بكاشفها الخاص بها و الذي يرسب كل الأيونات التي تحتويها و يسمى هذا الكاشف بكاشف المجموعة Group reagent، أما الكواشف التي تستعمل أثناء التجارب التأكيدية التي تجرى للتعرف عن أيونات مجموعة ما، فهي تسمى بالكواشف النوعية Specific reagents. و يجب الملاحظة أن كاتيونات كل مجموعة لا تتفاعل مع كواشف المجموعة السابقة و لكن يمكن أن تتفاعل مع كواشف المجموعات التالية. و يجب إتباع خطوات الكشف كما هو موضح هنا لكي تتم عملية الكشف بنجاح.

١. قبل الكشف عن كاتيونات أي مجموعة لابد من تنظيف أنابيب الاختبار و هذا باستعمال فرشة تنظيف الأنابيب و ماء و صابون. كما تنظف الأنابيب المستعملة في نهاية كل حصص العملي.
٢. يجب الكشف عن المجموعات الست حسب الترتيب المذكور كما يجب إتباع طرق العمل بدقة للحصول على نتائج صحيحة.
٣. ضع في الأنبوبة النظيفة محلول العينة و أضف محلول كاشف المجموعة و إذا لم يحدث أي شيء انتقل إلى المجموعة التالية أما إذا تكون راسب فأجر التجارب التأكيدية مستعملاً جدول الكشف المناسب.

الجدول (٦ ـ ٣): جدول توزيع الكاتيونات

المجموعة	الكاتيونات	كاشف المجموعة	الصفات المشتركة
الأولى	فضة ، زئبقوز ، رصاص	حمض الهيدروكلوريك المخفف	كلوريدراتها لا تذوب في حامض الهيدروكلوريك
الثانية	زئبقيك، نحاس، بزموث كادميوم، زرنيخ، أنتمون	كبريتيد الهيدروجين في وسط حامضي (استخدام حامض الهيدروكلوريك)	كبريتيداتها لا تذوب في حامض الهيدروكلوريك و لكن كبريتيدات العناصر الثلاثة الأخيرة تذوب في محلول كبريتيد الأمونيوم
الثالثة	حديد ، ألمنيوم، كروم	كلوريد الأمونيوم و هيدروكسيد الأمونيوم	تترسب على هيئة هيدروكسيدات
الرابعة	خارصين، منجنيز، نيكل، كوبلت	كلوريد الأمونيوم، هيدروكسيد الأمونيوم و كبريتيد الهيدروجين (الترسيب في وسط قاعدى)	تترسب على هيئة كبريتيدات في الوسط القاعدي
الخامسة	كالسيوم، سترنشيوم، باريوم	كلوريد الأمونيوم هيدروكسيد الأمونيوم و كاربونات الأمونيوم و كذلك كشف اللهب	تترسب على هيئة كاربونات تذوب في الحوامض المعدنية
السادسة	أمونيوم، صوديوم، بوتاسيوم، مغنيسيوم	ليس لها كاشف معين	لا تتكون رواسب ماعدا المغنيسيوم

التجربة رقم (١): الكشف عن كاتيونات المجموعة الأولى Ag+ , Hg22+, Pb2+

١. الخلفية النظرية:

تتميز أيونات هذه المجموعة بتكوينها كلوريدات غير ذائبة عند معاملة محاليلها مع حامض الهيدروكلوريك المخفف، و هذه الأيونات هي الفضة Ag^{+} الرصاص Pb^{2+}، الزئبقوز Hg_2^{2+}.

معظم أملاح الرصاص لا تذوب في الماء ما عدا النترات و الخلات لكن جميع أملاح الرصاص تذوب في حامض النتريك المخفف ماعدا الكبريتات.

- كاشف المجموعة: حمض الهيدروكلوريك المخفف HCl.
- هيئة الترسيب (المجموعة الأولى + الكاشف): كلوريدات (لون أبيض): كلوريد الرصاص $PbCl_2$، الفضة AgCl، الزئبقوز Hg_2Cl_2.
- ميزات المجموعة (الكلوريدات): كل الكلوريدات تذوب في الماء فيما عدا كلوريدات Ag^{+}، Hg_2^{2+} و Pb^{2+} - كلوريد Pb يذوب في الماء الساخن - كلوريد Bi و Sb يصعب إذابتها في الماء.

٢. الأمان و السلامة:

١. راجع القواعد العامة للسلامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. خطوات التجربة:

ضع محلول العينة في أنبوبة اختبار و أضف محلول HCl المخفف .

١. إذا لم يتكون راسب قم بتجارب المجموعة التالية.

٢. إذا كان الأيون ينتمي إلى المجموعة الأولى يتكون راسب أبيض. تعرف على الكاتيون من الجدول (٦ ـ ١ ـ ١).

الجدول (٦ ـ ١ ـ ١): جدول الكشف عن كاتيونات المجموعة الأولى

التجارب	المشاهدة	الاستنتاج
الرصاص Pb^{2+}		
• محلول العينة + HCl $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow$	راسب أبيض	كاتيون المجموعة الأولى
• محلول العينة + NaOH $Pb^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow$ $Pb(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2PbO_3 + 2H_2O$	راسب أبيض يذوب في زيادة من الكاشف	احتمال و جود Pb^{2+}
• الراسب + ماء ساخن	يذوب الراسب	وجود Pb^{2+}
التجارب التأكيدية		
• محلول العينة + كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$	راسب أصفر	وجود Pb^{2+}
• العينة + حمض الكبريتيك H_2SO_4 $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4\downarrow$	راسب أبيض	وجود Pb^{2+}
الفضة Ag^+		
• محلول العينة + HCl $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$	راسب أبيض يصبح بنفسجي عندما يتعرض لضوء الشمس	كاتيون المجموعة الأولى
• محلول العينة + NaOH $2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$	راسب بني	احتمال وجود Ag^+
<u>التجارب التأكيدية</u>		
• محلول العينة + كرومات البوتاسيوم KCr_2O_4 $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$	راسب بني أحمر	وجود Ag^+
• محلول العينة + يوديد البوتاسيوم KI $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$	راسب أصفر	وجود Ag^+

الجدول (٦ ـ ١ ـ ١): جدول الكشف عن كاتيونات المجموعة الأولى (تابع)

الزئبقوز Hg_2^{2+}		
• محلول العينة + HCl $Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow$	راسب أبيض	كاتيون المجموعة الأولى
• محلول العينة + هيدروكسيد الصوديوم NaOH $Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Hg_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$	راسب أسود	احتمال وجود Hg_2^{2+}
<u>التجارب التأكيدية</u>		
• محلول العينة + NH_4OH $Hg_2^{2+} + 2NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + [HgO.Hg(NH_2)]^+\downarrow + H_2$	راسب أسود	وجود Hg_2^{2+}
• محلول العينة + كربونات الصوديوم Na_2CO_3 $Hg_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow Hg_2CO_3\downarrow$	راسب أصفر يتحول إلى رمادي قاتم	وجود Hg_2^{2+}

التجربة رقم (٢) : الكشف عن كاتيونات ا لمجموعة الثانية $Sn^{2+}, Sn^{4+} Sb^{3+}, As^{3+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}$

١. الخلفية النظرية :

تتميز معادن هذه المجموعة بالإضافة إلى المجموعة الأولى بترسبها على هيئة كبريتيدات بواسطة غاز H_2S من محاليلها الساخنة المحمضة بحامض HCl وبعبارة أخرى يمكن القول بأن كبريتيداتها لا تذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف، تتضمن هذه المجموعة الزئبق الثنائي (الزئبقيك)، البزموث، النحاس، الكادميوم و الزرنيخ، الأنتيمون والقصدير. تنقسم معادن المجموعة الثانية إلى مجموعتين فرعيتين، المجموعة الفرعية (٢أ) أو مجموعة النحاس: تشمل الزئبق الثنائي، النحاس و الكادميوم، كبريتيدات هذه المعادن لا تذوب في كبريتيد الأمونيوم الأصفر. المجموعة الفرعية (٢ب) أو مجموعة الزرنيخ: تشمل الزرنيخ، الانتيمون والقصدير حيث أن كبريتيداتها تذوب في كبريتيد الأمونيوم الأصفر.

- كاشف المجموعة: كبريتيد الهيدروجين H_2S + حمض الهيدروكلوريك المخفف HCl.
- هيئة الترسيب: كبريتيدات ذات ألوان مختلفة: كبريتيد الزئبقيك (أسود) HgS، كبريتيد النحاس (أسود) CuS، كبريتيد البزموث (بني) Bi_2S_3، كبريتيد الكادميوم (أصفر) CdS، كبريتيد الزرنيخ (أصفر) As_2S_3، كبريتيد الأنتمون (برتقالي) Sb_2S_3، كبريتيد القصديروز SnS_2.
- ميزات المجموعة (الكبريتيدات): لا تذوب في الماء فيما عدا كبريتيدات Na و K و NH_4 و Ca و Sr و Ba .

٢. الآمان و السلامة :

١. راجع القواعد العامة للسلامة.
٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. خطوات التجربة:

ضع محلول العينة في أنبوبة الاختبار و أضف HCl المخفف ثم أضف الثيوأستاميد المشبع ثم سخن المحلول (تدفئة) في حمام مائي.

١. إذا لم يتكون راسب أهمل المحلول و قم بتجارب المجموعة التالية.
٢. إذا ظهر راسب تعرف على المجموعة التي ينتمي إليها (الثانية "أ" أو الثانية "ب") بالطريقة التالية :اسكب جزء من الراسب و اختبر ذوبانيته في كبريتيد الأمونيوم الأصفر الساخن

$(NH_4)_2S$: إذ لم يذب الراسب فإن الكاتيون من المجموعة "٢أ" (تعرف عليه من الجدول ٦ ـ ٢ ـ ١) و إذا ذاب فهو من المجموعة "٢ب" (تعرف عليه من الجدول (٦ ـ ٢ ـ ٢).

الجدول (٦ ـ ٢ ـ ١): جدول الكشف عن المجموعة الثانية "٢أ"

الكشف عن الكاتيونات	المشاهدة	الاستنتاج
النحاس Cu^{2+}		
• محلول العينة + HCl + ثيوأستاميد $Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow$	راسب أسود لا يذوب في HNO_3 المركز و لا يذوب في كبريتيد الأمونيوم الأصفر $(NH_4)_2S$	احتمال وجود Hg^{2+} أو Cu^{2+}
• محلول العينة + $NaOH$ $Cu^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$ $Cu(OH)_2\downarrow + 2NaOH \rightarrow Na_2CuO_3 + 2H_2O$	راسب أزرق لا يذوب في زيادة من الكاشف و يتحول لون الراسب إلى أسود بالتسخين	وجود Cu^{2+}
<u>التجارب التأكيدية</u>		
• محلول العينة + هيدروكسيد الأمونيوم	راسب أزرق أو محلول أزرق	وجود Cu^{2+}
• محلول العينة + يوديد البوتاسيوم KI $2Cu_2SO_4 + 4KI \rightarrow Cu_2I_2\downarrow + I_2 + 2K_2SO_4$	راسب بني	وجود Cu^{2+}

الجدول (٦ ـ ٢ ـ ١): جدول الكشف عن المجموعة الثانية "٢أ" (تابع)

التجارب	المشاهدة	الاستنتاج
الزئبقيك Hg^{2+}		
• محلول العينة + HCl + ثيوأستاميد $HgCl_2 + H_2S \rightarrow HgS\downarrow + 2HCl$	راسب أبيض يتحول إلى أسود لا يذوب في HNO_3 المركز و لا يذوب في كبريتيد الأمونيوم الأصفر $(NH4)_2S$	احتمال وجود Hg^{2+} أو Cu^{2+}
• محلول العينة + NaOH	راسب بني أحمر لا يذوب في زيادة من الكاشف	وجود Hg^{2+}
<u>التجارب التأكيدية</u>		
• محلول العينة + يوديد البوتاسيوم KI (قطرة قطرة) $HgCl_2 + 2KI \rightarrow HgI_2\downarrow + 2KCl$	راسب أحمر يذوب في زيادة من KI	وجود Hg^{2+}
• محلول العينة + كاربونات الصوديوم Na_2CO_3	راسب بنى أحمر	وجود Hg^{2+}
البزموث Bi^{3+}		
• محلول العينة + HCl + ثيوأستاميد $2Bi^{2+} + 3S^{2-} \rightarrow Bi_2S_3\downarrow$	راسب بني يذوب في حمض النتريك المخفف و لا يذوب في كبريتيد الأمونيوم الأصفر $(NH4)_2S$	كاتيون المجموعة الثانية "أ"
<u>التجارب التأكيدية</u>		
• محلول العينة + هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH	راسب أبيض	وجود Bi3+
• محلول العينة + يوديد البوتاسيوم KI (قطرة قطرة)	راسب أسود	وجود Bi3+
كادميوم Cd^{2+}		
• محلول العينة + HCl + ثيوأستاميد $Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS\downarrow$	راسب أصفر يذوب في HCl المخفف و لا يذوب في كبريتيد الأمونيوم الأصفر $(NH4)_2S$	كاتيون المجموعة الثانية "أ"
<u>التجارب التأكيدية</u>		
• محلول العينة + NaOH $Cd^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow$	راسب أبيض لا يذوب في زيادة من الكاشف NaOH	وجود Cd^{2+}
• محلول العينة + هيدروكسيد الأمونيوم	راسب أبيض	وجود Cd^2

الجدول (٦ ـ ٢ ـ ٢): جدول الكشف عن المجموعة الثانية "٢ب"

التجارب	المشاهدة	الاستنتاج
القصديروز Sn^{2+}		
• محلول العينة + HCl + ثيوأستاميد $Sn^{2+} + S^{2-} \rightarrow SnS\downarrow$	راسب بني يذوب في HCl المركز و في كبريتيد الأمونيوم الأصفر	احتمال وجود Sn^{2+}
التجارب التأكيدية • محلول العينة + كلوريد الزئبقيك $HgCl_2$	راسب أبيض يتحول إلى رمادي (خصوصا بالتدفئة) في زيادة من محلول Sn^{2+}	وجود Sn^{2+}
• محلول العينة +NaOH	راسب أبيض يذوب في زيادة من الكاشف	وجود Sn^{2+}
القصديريك Sn^{4+}		
• محلول العينة + HCl + ثيوأستاميد $SnCl_4 + 2H_2S \rightarrow SnS_2\downarrow + 4HCl$	راسب أصفر يذوب في HCl المركز و في كبريتيد الأمونيوم الأصفر أو العادي	احتمال وجود Sn^{4+}
التجارب التأكيدية • محلول العينة + كلوريد الزئبقيك $HgCl_2$	لا يتكون راسب	وجود Sn^{4+}
• محلول العينة + NaOH $SnCl_4 + 4NaOH \rightarrow Sn(OH)_4\downarrow + 4NaCl$ $Sn(OH)_4 + 2NaOH \rightarrow 3H_2O + Na_2SnO_3$	راسب أبيض جيلاتيني يذوب في زيادة من الكاشف	وجود Sn^{4+}
الأنتيمون Sb^{3+}		
• محلول العينة + HCl + ثيوأستاميد $2Sb^{2+} + 3S^{2-} \rightarrow Sb_2S_3\downarrow$	راسب أحمر برتقالي يذوب في HCl المركز بالتسخين	احتمال و جود Sb^{3+}
التجارب التأكيدية • محلول العينة + محلول يوديد البوتاسيوم KI	راسب أصفر	وجود Sb^{3+}
• محلول العينة + NaOH $4SbCl_3 + 12NaOH \rightarrow Sb_4O_6\downarrow + 12NaCl + 6H_2O$	راسب أبيض يذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز	وجود Sb^{3+}

التجربة رقم (٣): الكشف عن كاتيونات المجموعة الثالثة $Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$

١. الخلفية النظرية:

تشتمل هذه المجموعة على المعادن التي تترسب على هيئة هيدروكسيدات عند معاملة محاليلها مع مخلوط $NH_4OH + NH_4Cl$ هذه المعادن هي الألمنيوم الكروم والحديد، كاشف المجموعة هو $NH_4Cl + NH_4OH$.

كاشف المجموعة: كلوريد الأمونيوم NH_4Cl + هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH.

هيئة الترسيب: هيدروكسيدات ذات ألوان مختلفة: هيدروكسيد الكروم (أخضر) $Cr(OH)_3$؛ هيدروكسيد الألمنيوم (أبيض) $Al(OH)_3$؛ هيدروكسيد الحديدوز (أخضر) $Fe(OH)_2$؛ هيدروكسيد الحديديك (بني) $Fe(OH)_3$.

ميزات المجموعة (الهيدروكسيدات): لا تذوب في الماء فيما عدا مركبات Na و K - أما هيدروكسيدات Ca و Sr و Ba فهي قليلة الذوبان في الماء.

٢. الآمان و السلامة:

١. راجع القواعد العامة للسلامة.
٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. خطوات التجربة:

١. أضف إلى محلول العينة محلول كلوريد الأمونيوم ثم ٣ مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصبح المحلول قاعديا.
٢. إذا لم يتكون راسب أهمل المحلول و انتقل إلى المجموعة التالية أما إذا تكون راسب تعرف على الكاتيون من الجدول (٦ ـ ٣ ـ ١).

الجدول (٦ ـ ٣ ـ ١): جدول الكشف عن كاتيونات المجموعة الثالثة

الكشف عن الكاتيونات	المشاهدة	الاستنتاج
الحديدوز Fe^{2+}		
• محلول العينة + NH_4Cl + ٣ مل من NH_4OH $Fe^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow$	راسب **أخضر** يذوب في الأحماض و لا يذوب في NaOH	احتمال وجود Fe^{2+}
• محلول العينة + ٣ مل من NaOH $Fe^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow$	راسب **أخضر**	احتمال وجود Fe^{2+}
<u>التجارب التأكيدية</u>		
• محلول العينة + $K_4Fe(CN)_6$ $2Fe^{2+} + [Fe(CN)6]^{4-} \rightarrow Fe_2[Fe(CN)6]\downarrow$	راسب ذو لون **أبيض مزرق** (أزرق باهت)	وجود Fe^{2+}
• محلول العينة + $KMnO_4 + H_2SO_4$	يزول لون المحلول	وجود Fe^{2+}
الحديديك Fe^{3+}		
• محلول العينة + NH_4Cl + ٣ مل NH_4OH $Fe^{3+} + 3(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$	راسب بني **أحمر** يذوب في الأحماض و لا يذوب في NaOH	احتمال وجود Fe^{3+}
• محلول العينة + ٤ مل من NaOH $Fe^{3+} + 3(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$	راسب **بني جلاتيني** لا يذوب في زيادة من الكاشف	احتمال وجود Fe^{3+}
<u>التجارب التأكيدية</u>		
• محلول العينة +١مل من حديدو سيانيد البوتاسيوم $K_4Fe(CN)_6$	راسب **أزرق** غامق يذوب في زيادة من $K_4Fe(CN)_6$	وجود Fe^{3+}
• محلول العينة + ثيوسيانات الأمونيوم NH_4SCN	راسب **أحمر** قاتم	وجود Fe^{3+}

الجدول (٦ ـ ٣ ـ ١): جدول الكشف عن كاتيونات المجموعة الثالثة (تابع)

التجارب	المشاهدة	الاستنتاج
ألمنيوم Al^{3+}		
• محلول العينة + NH_4Cl + ٣ مل من NH_4OH $Al^{3+} + 3(OH)^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$	راسب أبيض جلاتيني يذوب في الأحماض و NaOH	احتمال وجود Al^{3+}
• محلول العينة + NaOH $Al^{3+} + 3(OH)^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$	راسب أبيض جلاتيني يذو ب في زيادة من NaOH	احتمال وجود Al^3
التجارب التأكيدية		
• محلول العينة +١مل من فوسفات الصوديوم الحامضية Na_2HPO_4 $Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4\downarrow$	راسب أبيض جيلاتيني يذوب في الأحماض المعدنية، في زيادة من الكاشف و لا يذوب في حامض الخليك	وجود Al^{3+}
• محلول العينة + كربونات الصوديوم Na_2CO_3	راسب أبيض يذوب في زيادة من الكاشف	وجود Al^{3+}
كروم Cr^{3+}		
• محلول العينة + NH_4Cl + ٣ مل من NH_4OH $Cr^{3+} + 3(OH)^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$	راسب أخضر رمادي من هيدروكسيد الكروم يذوب في الأحماض المعدنية و NaOH	احتمال وجود Cr^{3+}
• محلول العينة + NaOH $Cr^{3+} + 3(OH)^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$	راسب أخضر رمادي يذوب في زيادة من الكاشف	وجود Cr^{3+}
التجارب التأكيدية		
• محلول العينة + فوسفات الصوديوم الحامضية Na_2HPO_4 $Cr^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4\downarrow$	راسب أخضر	وجود Cr^{3+}
• محلول العينة + كربونات الصوديوم Na_2CO_3	راسب أخضر	وجود Cr^{3+}

التجربة رقم (٤): الكشف عن كاتيونات المجموعة الرابعة $Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}$

١. الخلفية النظرية:

تشتمل هذه المجموعة على الزنك، المنجنيز، الكوبالت والنيكل. تترسب هذه الأيونات على هيئة كبريتيدات في وسط قاعدي كاشف هذه المجموعة هو: $NH_4Cl + NH_4OH + (NH_4)_2S$.

ـ كاشف المجموعة: كبريتيد الهيدروجين H_2S أو كبريتيد الأمونيوم $(NH_4)_2S$ + هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH + كلوريد الأمونيوم NH_4Cl.

ـ هيئة الترسيب: كبريتيدات ذات ألوان مختلفة: كبريتيد الخارصين (أبيض) ZnS، كبريتيد المنجنيز (وردي) MnS، كبريتيد النيكل (أسود) NiS، كبريتيد الكوبلت (أسود) CoS.

ـ ميزات المجموعة (الكبريتيدات): لا تذوب في الماء فيما عدا كبريتيدات Na و K و NH4 و Ca و Sr و Ba .

٢. الآمان و السلامة:

١. راجع القواعد العامة للسلامة.
٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. خطوات التجربة:

أضف إلى محلول العينة كلوريد الأمونيوم NH_4Cl، ثم أضف هيدروكسيد الأمونيوم $NH_4(OH)$ ثم أضف محلول من ثيوأستاميد Thyoacetamide و أخيرا سخن.

١. إذ لم يتكون راسب أهمل المحلول و انتقل إلى المجموعة التالية.
٢. إذا تكون راسب تعرف على الكاتيون من الجدول (٦ ـ ٤ ـ ١).

الجدول (٦ ـ ٤ ـ ١): جدول الكشف عن كاتيونات المجموعة الرابعة

الكشف عن الكاتيونات	المشاهدة	الاستنتاج
الخارصين Zn^{2+}		
• محلول العينة + $NH_4OH + NH_4Cl$ + ثيوأستاميد $Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$	راسب أبيض يذوب في الأحماض المعدنية و لا يذوب في حمض الخليك المركز	احتمال وجود Zn^{2+}
التجارب التأكيدية • محلول العينة + $NaOH$	راسب أبيض جيلاتيني يذوب في زيادة من الكاشف $NaOH$	وجود Zn^{2+}
• محلول العينة + NH_4OH	راسب أبيض جيلاتيني يذوب في زيادة من الكاشف NH_4OH.	وجود Zn^{2+}
المنجنيز Mn^{2+}		
• محلول العينة + $NH_4OH + NH_4Cl$ + ثييوأسيتاميد $Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS\downarrow$	راسب أبيض وردي يشبه لون لحم الدجاج يذوب في حمض الخليك و الأحماض المعدنية	احتمال وجود Mn^{2+}
التجارب التأكيدية • محلول العينة + $NaOH$ $MnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ $2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2\downarrow$	راسب أبيض يتحول إلى بني عند تعرضه للهواء	وجود Mn^{2+}
• محلول العينة + NH_4OH	راسب أسود يتحول إلى بني عند تعرضه للهواء	وجود Mn^{2+}

الجدول (٦ ـ ٤ ـ١): جدول الكشف عن كاتيونات المجموعة الرابعة (تابع)

الكشف عن الكاتيونات	المشاهدة	الاستنتاج
الكوبلت Co^{2+}		
• محلول العينة + $NH_4OH + NH_4Cl$ + ثيوأسيتاميد $Co^{2+} + S^{2-} \rightarrow CoS\downarrow$	راسب **أسود** يذوب في الأحماض المعدنية و لا يذوب في حمض الخليك المركز	احتمال وجود Co^{2+} أو Ni^{2+}
التجارب التأكيدية		
• محلول العينة + $NaOH$ $Co(NO_3)_2 + NaOH \rightarrow Co(OH)NO_3\downarrow + NaNO_3$	راسب أزرق يتحول معظمه إلى محلول وردي	وجود Co^{2+}
• محلول العينة + هيدروكسيد الأمونيوم	راسب أزرق	وجود Co^{2+}
النيكل Ni^{2+}		
• محلول العينة + $NH_4OH + NH_4Cl$ + ثيوأسيتاميد $Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS\downarrow$	راسب **أسود** يذوب في الأحماض المعدنية و لا يذوب في حمض الخليك المركز	احتمال وجود Co^{2+} أو Ni^{2+}
التجارب التأكيدية		
• محلول العينة + $NaOH$ $Ni(NO_3)_2 + NaOH \rightarrow Ni(OH)NO_3\downarrow + NaNO_3$	راسب **أخضر** لا يذوب في زيادة من الكاشف	وجود Ni^{2+}
• محلول العينة + NH_4OH $NiCl_2 + NH_4OH \rightarrow Ni(OH)Cl + NH_4Cl$ $Ni(OH)Cl\downarrow + 7NH_4OH \rightarrow NH_4Cl + Ni(NH_3)_6(OH)_2 + 6H_2O$	راسب **أخضر** يذوب في زيادة من NH_4OH و في حالة وجود أملاح NH_4^+ يتكون محلول أزرق	وجود Ni^{2+}
• محلول العينة + DMG* $NiCl_2 + 2HDMG \rightarrow Ni(DMG)_2\downarrow + 2HCl$	راسب أحمر	وجود Ni^{2+}

• DMG = ثنائي مثيل جليوكزيم Dimethyl glyoxime

التجربة رقم (٥): الكشف عن كاتيونات المجموعة الخامسة Ba2+, Sr2+, Ca2+

١. الخلفية النظرية:

تشتمل هذه المجموعة على المعادن الثلاثة القلوية الأرضية: الكالسيوم، السترونشيوم و الباريوم. كاشف المجموعة هو كربونات الأمونيوم الذي يرسّب كاربونات هذه المعادن في المحلول الامونياكي حتى في وجود NH4Cl.

ـ كاشف المجموعة: كلوريد الأمونيوم NH_4Cl + هيدروكسيد الأمونيوم $NH_4(OH)$ + كاربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$.

ـ هيئة الترسيب: كاربونات (لون أبيض): كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$، كاربونات الباريوم $BaCO_3$، كاربونات السترونشيوم $SrCO_3$.

ـ ميزات المجموعة (الكربونات): لا تذوب في الماء فيما عدا كربونات Na و K و NH_4.

٢. الآمان و السلامة:

١. راجع القواعد العامة للسلامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. خطوات التجربة:

ضع محلول العينة في أنبوبة اختبار، أضف كلوريد الأمونيوم NH_4Cl ، ثم أضف هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH حتى يصبح المحلول قاعديا ، و أخيرا أضف ١مل من كاربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$.

١. إذ لم يتكون راسب أهمل المحلول و انتقل إلى المجموعة التالية.

٢. إذا تكون راسب تعرف على الكاتيون من الجدول (٦ ـ ٥ ـ ١).

الجدول (٦ ـ ٥ ـ ١): جدول الكشف عن كاتيونات المجموعة الخامسة

الكشف عن الكاتيونات	المشاهدة	الاستنتاج
الكالسيوم Ca^{2+} • محلول العينة + NH_4Cl + NH_4OH + $(NH_4)_2CO_3$ $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$ • محلول العينة + كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$ التجارب التأكيدية • محلول العينة + كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 ❖ **اختبار اللهب** • غمس طرف سلك من البلاتين في محلول الملح في لهب موقد بنزن Bunsen	راسب **أبيض** يذوب في حمض الخليك و الأحماض المعدنية لا يتكون راسب لا يتكون راسب لون **أحمر طوبي**	كاتيون المجموعة الخامسة احتمال وجود Ca^{2+} وجود Ca^{2+} وجود Ca^{2+}
السترونشيوم Sr^{2+} محلول العينة + NH_4Cl + NH_4OH + $(NH_4)_2CO_3$ $Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow SrCO_3\downarrow$ • محلول العينة + كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$ $Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4\downarrow$ □ التجارب التأكيدية محلول العينة + كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 $Sr^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow SrCrO_4\downarrow$ ❖ **اختبار اللهب** • غمس طرف سلك من البلاتين في محلول الملح و ضعه فوق لهب موقد بنزن Bunsen	راسب **أبيض** يذوب في الأحماض المعدنية المخففة يتكون تدريجيا في زيادة من الكاشف راسب **أبيض** خفيف تزداد كميته بعد التسخين (الغليان) راسب **أصفر** بعد التسخين يذوب في الأحماض المخففة و نسبيا في حمض الخليك لون **أحمر قرمزي**	كاتيون المجموعة الخامسة احتمال وجود Sr^{2+} وجود Sr^{2+} وجود Sr^{2+}

الجدول (٦ ـ ٥ ـ١): جدول الكشف عن كاتيونات المجموعة الخامسة (تابع)

الباريوم Ba^{2+} محلول العينة + $(NH_4)_2CO_3$ + NH_4OH + NH_4Cl $Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3\downarrow$ • محلول العينة + كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$ $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$	راسب أبيض يذوب في الأحماض المعدنية المخففة راسب أبيض كثيف (فورا)	كاتيون المجموعة الخامسة احتمال وجود Ba^{2+}
التجارب التأكيدية • محلول العينة + كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$	راسب أصفر كثيف يذوب في الأحماض المخففة ولا يذوب في حمض الخليك.	وجود Ba^{2y}
❖ **اختبار اللهب** • غمس طرف سلك من البلاتين في محلول الملح و ضعه في موقد بنزن Bunsen	لون أخضر تفاحي	وجود Ba^{2+}

التجربة رقم (٦) : الكشف عن المجموعة السادسة NH4+, K+, Na+, Mg2+

١. الخلفية النظرية :

تتصف هذه المجموعة بعدم ترسب معادنها بواسطة أي من كواشف المجموعات السابقة و ليس هناك كاشف مشترك لهذه المجموعة. هذه المعادن هي: المغنسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم، و الأمونيوم، ليس لهذه الكاتيونات كاشف معين بل إن كل كاتيون يتم اختباره بصورة منفصلة.

٢. الآمان و السلامة :

١. راجع القواعد العامة للسلامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. خطوات التجربة :

خطوات الكشف عن كاتيونات هذه المجموعة موضحة في الجدول (٦ ـ ٦ ـ ١).

الجدول (٦ ـ ٦ ـ ١): جدول الكشف عن كاتيونات المجموعة السادسة

الكشف عن الكاتيونات	المشاهدة	الاستنتاج
الأمونيا NH_4^+		
• محلول العينة + هيدروكسيد الصوديوم NaOH + تسخين $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$	يتصاعد غاز الأمونيا الذي يعرف من رائحته المميزة أو بتكونه لسحب بيضاء عند تعرضه لساق مبللة بحمض HCl	وجود أيون الأمونيا NH_4^+
• أضف بعض قطرات من محلول نسلر ($HgCl_2$+KI: Nessler's Reagent) إلى محلول العينة	راسب بني أو أصفر حسب تركيز الأمونيا	وجود أيون الأمونيا NH_4^+
• محلول العينة + محلول كوبلتي نتريت الصوديوم $Na_3Co(NO_2)_6$	يتكون راسب أصفر من كوبلتي نتريت الأمونيوم	وجود أيون الأمونيا NH_4^+

الجدول (٦ ـ ٦ ـ ١): جدول الكشف عن كاتيونات المجموعة السادسة (تابع)

الكشف عن الكاتيونات	المشاهدة	الاستنتاج
المغنيسيوم Mg^{2+}		
• العينة + هيدروكسيد الصوديوم NaOH $MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$	يتكون راسب أبيض من هيدروكسيد المغنيسيوم لا يذوب في زيادة من محلول الكاشف و لكن يذوب في محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl	وجود Mg^{2+}
• العينة + كربونات الصوديوم Na_2CO_3 $Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow MgCO_3\downarrow$	راسب أبيض من كاربونات المغنيسيوم	وجود Mg^{2+}
الصوديوم Na^+		
• العينة + كبلتي نتريت الصوديوم $Na_3Co(NO_2)_6$	لا يتكون راسب	وجود Na^+
❖ اختبار اللهب • غمس طرف سلك من البلاتين في محلول العينة و ضعه في لهب موقد بنزن Bunsen	لون أصفر ذهبي	وجود Na^+
البوتاسيوم K^+		
• العينة + كبلتي نتريت الصوديوم $Na_3Co(NO_2)_6$ $Na_3Co(NO_2)_6 + 3KCl \rightarrow K_3Co(NO_2)_6\downarrow + 3NaCl$	يتكون راسب أصفر هو كوبلتي نتريت البوتاسيوم لا يذوب في حمض الخليك المخفف CH_3COOH	وجود K^+
• العينة + حمض البيروكلوريك $HClO_4$ $K^+ + ClO_4^- \rightarrow KClO_4$	راسب أبيض	وجود K^+
❖ اختبار اللهب • غمس طرف سلك من البلاتين في محلول العينة و ضعه في لهب موقد بنزن Bunsen	لون بنفسجي	وجود K^+

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. بالاستعانة بالتحليل غير العضوي كيف يمكنك التميز بين محلولي نترات الرصاص و نترات النيكل ؟

٢. أكمل الجدول التالي:

المركب	الذوبانية
البيكربونات	....
الكبريتات	....
النتريتات	....
النترات	....
الكلورات	....

٣. اشرح طريقة إجراء الاختبار الجاف.

٤. أكتب الصيغة الكيميائية لكلوريد الزئبقوز و كلوريد الزئبقيك.

إجابة الامتحان الذاتي

١. راسب أبيض Pb^{2+} + HCl (dil.)

لا يتكون راسب Ni^{2+} + HCl (dil.)

أو بالطريقة التالية :

راسب أبيض Pb^{2+} + NaOH (dil.)

راسب أخضر Ni^{2+} + NaOH (dil.)

راسب أحمر غامق Ni^{2+} + DMG

٢.

المركب	الذوبانية
البيكربونات	كلها تذوب في الماء
الكبريتات	كلها تذوب في الماء فيما عدا كبريتات Ba^{2+} و Sr^{2+} - أما كبريتات Pb^{2+} و Ca^{2+} فهي قليلة الذوبان في الماء
النتريتات	كلها تذوب في الماء فيما عدا نتريت Ag^{+}
النترات	كلها تذوب في الماء
الكلورات	كلها تذوب في الماء

٣. يجرى الاختبار الجاف على المادة الصلبة مثل إحراقها على موقد بنزن Bunsen burner أو بغمس طرف من البلاتين في محلول العينة و وضعه في اللهب حيث ينتج إشعاع ذو لون معين للعنصر المراد كشفه.

٤. كلوريد الزئبقوز: Hg_2Cl_2 ، كلوريد الزئبقيك: $HgCl_2$.

أساسيات الكيمياء التحليلية (عملي)

الكشف على الشقوق الحامضية (الآنيونات)

الكشف على الشقوق الحامضية (الآنيونات)

٧

الجدارة:

أن يكون الطالب قادراً على الكشف عن آنيونات الأملاح البسيطة.

الأهداف:

بعد الانتهاء من هذه الوحدة يكون الطالب قادر على:

١. تنفيذ التجارب الخاصة بالكشف على آنيونات المجموعة (أ-١)، أ-٢) و (ب).
٢. التوصل لاستنتاج آنيونات المجموعة (أ-١)، (أ-٢) و (ب).

الوقت المتوقع:

٤ ساعات.

متطلبات الجدارة:

١. مقرر نظم وتقنيات مختبرية.
٢. مقرر الأمان والسلامة في المختبرات الكيميائية.
٣. مقرر الكيمياء العامة.

الكشف على الشقوق الحامضية (الآنيونات)

١. مقدمة :

تقسم الشقوق الحامضية (الآنيونات) الشائعة إلى مجموعتين: المجموعة "أ" و المجموعة "ب" (الجدول ٧ ـ ١) حسب تفاعلاتها مع الأحماض المعدنية المخففة أو المركزة أو كواشف أخرى. و تتقسم المجموعة "أ" إلى مجموعتين: "مجموعة حمض الهيدروكلوريك" و "مجموعة حمض الكبريتيك" كما تتقسم المجموعة "ب" إلى مجموعتين كذلك: "مجموعة الترسيب" و "مجموعة الأكسدة و الاختزال".

الجدول (٧ ـ ١): توزيع الشقوق الحامضية (الآنيونات)

المجموعة	الآنيونات	كاشف المجموعة	المشاهدة
المجموعة "أ"	**مجموعة حمض الهيدروكلوريك (أ ـ ١)** الكربونات CO_3^{2-}، البيكربونات HCO_3^-، الكبريتيتات SO_3^{2-}، الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$، الكبريتيدات S^{2-}، النتريت NO_2^-، الهيبوكلورات $HClO^-$، السيانيدات CN^- و السيانات CNO^-	حمض الهيدروكلوريك HCl المخفف أو حامض الكبريتيك المخفف	تصاعد غازات مختلفة اللون و الرائحة
	مجموعة حمض الكبريتيك (أ ـ ٢) الكلوريدات Cl^-، البروميدات Br^-، اليوديدات I^-، النترات NO_3^{2-}، الكلورات ClO_3^-، البيروكلورات، البرومات Br^-، الثيوسيانات	حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4	تصاعد غازات مختلفة اللون و الرائحة
المجموعة "ب"	**مجموعة الترسيب (ب – ١)** الكبريتات، الفوسفات، الفوسفيت، الزرنيخات، الزرنيخيت، البورات. **مجموعة الأكسدة و الاختزال (ب – ٢)** المنجنات، البرمنجنات، الكرومات، البيكرومات	ليس لها كاشف معين	لا تتفاعل هذه المجموعة مع كل من حامضي الهيدروكلوريك المخفف و الكبريتيك المركز

التجربة رقم (١): الكشف على آنيونات المجموعة الفرعية (أ.١)

١. الخلفية النظرية:

يطلق على آنيونات هذه المجموعة: مجموعة حامض الهيدروكلوريك المخفف وتشمل هذه المجموعة أملاح الآنيونات التالية: تشتمل هذه المجموعة على آنيونات: الكربونات CO_3^{2-}، البيكربونات HCO_3^-، الكبريتيدات S^{2-}، الكبريتيتات SO_3^{2-}، الثيوكبريتيتات $S_2O_3^{2-}$ و النتريت NO_2^-، السيانيد CN^- و السيانات CNO^-. كاشف المجموعة هو حمض الهيدروكلوريك المخفف.

جميع الكربونات عدا المعادن القلوية و الأمونيوم تذوب قليلاً أو بصعوبة في الماء طبقاً لذلك فإن تفاعلاتها في المحاليل يمكن تنفيذها فقط في حالة الأملاح الذائبة.

البكربونات هي الأملاح الحمضية كحمض الكربونيك و جميع البيكربونات ذائبة في الماء وتعطي تفاعلات مختلفة عن البكربونات بعض العينات التجارية للبيكربونات تحتوي على شوائب من الكربونات لذا فإنها تعطي تفاعلات الكربونات.

جميع الكبريتيت تذوب قليلاً في الماء عدا كبريتيت المعادن القلوية و كبريتيت الأمونيوم.

ثيوكبريتات الصوديوم تذوب بسهولة في الماء، الثيوكبريتات الأخرى تذوب قليلاً في الماء.

جميع الكبريتيدات عدا كبريتيدات المعادن القلوية، المعادن القلوية الأرضية وكذلك كبريتيد الأمونيوم، تذوب بشكل قليل في الماء جميع النتريت ذائبة في الماء عدا نتريت الفضة.

٢. الآمان و السلامة:

١. راجع قواعد السلامة العامة.
٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. خطوات التجربة:

١. تحضير العينة: ذوب كمية صغيرة من المجهول (مادة صلبة) في كأس.
٢. التجربة الأولية (محلول الملح + حمض الهيدروكلوريك المخفف): أضف حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى محلول العينة في أنبوبة الاختبار. إذا كان الشق الحامضي من المجموعة الأولى تتحصل على النتائج التالية (الجدول ٧ ـ ١ ـ ١) فاجري التجارب التأكيدية (الجداول ٧ ـ ١ ـ ٢ حتى ٧ ـ ١ ـ ٦) . و إذ لم يكن الآنيون من المجموعة الأولى انتقل إلى المجموعة التالية.

> ☠ ينتج عن بعض التجارب خلال الكشف عن الآنيونات أبخرة سامة جدا (اليود، البروم، أكاسيد النتروجين، الخ...) و لذلك يجب إجراء كل التجارب في خزانة الغازات.

الجدول (٧ ـ ١ ـ ١): الكشف عن آنيونات المجموعة الأولى

التجربة و المشاهدة	المشاهدة	الاستنتاج
الكربونات CO_3^{2-} و البيكربونات HCO_3^- • محلول العينة + HCl المخفف + مرر الغاز في محلول الجير $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$ $NaHCO3 + HCl \rightarrow NaCl + H2O + CO_3\uparrow$ $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$	فوران و أزيز يصاحبه تصاعد غاز $CO_2\uparrow$ عديم اللون يعكر ماء الجير إذا امرر الغاز في محلول $Ca(OH)_2$	احتمال وجود CO_3^{2-} أو HCO_3^- (انظر إلى التجارب التأكيدية للتفرقة بينهما)
الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ • محلول العينة + HCl المخفف + امرر الغاز على ورقة مبللة بـ ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ محمضة $Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow SO_2\uparrow + 2NaCl + S\downarrow + H_2O$	يتصاعد غاز ثنائي أكسيد الكبريت و يترسب الكبريت (لون أصفر) و يحول الغاز لون الورقة من اللون الأصفر إلى عديم اللون	احتمال وجود $S_2O_3^{2-}$ (اجري التجارب التأكيدية)
الكبريتيت SO_3^{2-} • محلول العينة + HCl المخفف + مرر الغاز على ورقة مبللة بـ ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ محمضة $Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$	يتصاعد غاز ثنائي أكسيد الكبريت الذي يمتاز برائحة خانقة و نافذة و تتحول الورقة من اللون الأصفر إلى اللون الأخضر	احتمال وجود SO_3^{2-} (اجري التجارب التأكيدية)
الكبريتيد S^{2-} • محلول العينة + HCl المخفف + امرر الغاز على و رقة مبللة بمحلول خلات الرصاص $Na_2S + 2HCl \rightarrow H_2S\uparrow + 2NaCl$ $Na_2S + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbS\downarrow + 2CH_3COONa$ □	يتصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S ذو الرائحة الكريهة التي تشبه رائحة البيض الفاسد و سوف تسود الورقة لتكون كبريتيد الرصاص الأسود اللون	احتمال وجود S^{2-} (اجري التجارب التأكيدية في صفحة ٢٠)
النتريت NO_2^- • محلول العينة + HCl المخفف + امرر الغاز على ورقة مبللة بالنشادر و يوديد البوتاسيوم $NaNO_2 + HCl \rightarrow NaCl + HNO_2$ $3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$ $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	يصبح لون المحلول أزرق خفيف و يتصاعد غاز NO_2 بني اللون و يتحول لون الورقة إلى أزرق	احتمال وجود نتريت NO_2- (اجري التجارب التأكيدية)

الجدول (٧ ـ ١ ـ ٢): التجارب التأكيدية لآنيونات المجموعة الأولى: الكربونات CO_3^{2-} و البيكربونات HCO_3^-

التجربة	المشاهدة
• محلول العينة + محلول كبريتات المغنيسيوم $MgSO_4$ $Na_2CO_3 + MgSO_4 \rightarrow MgCO_3 + Na_2SO4$	على البارد :راسب أبيض ← CO_3^{2-} بعد التسخين: راسب أبيض ← HCO_3^-
• محلول العينة + محلول كلوريد الزئبقيك $HgCl_2$ $Na_2CO_3 + HgCl_2 \rightarrow HgCO_3\downarrow + 2NaCl$	على البارد :راسب بني محمر ← CO_3^{2-} بعد التسخين:راسب بني محمر ← HCO_3^-

الجدول (٧ ـ ١ ـ ٣): التجارب التأكيدية لآنيونات المجموعة الأولى: الكبريتيت SO_3^{2-}

التجربة	المشاهدة
• محلول العينة + نترات الفضة $AgNO_3$ $Na_2SO_3 + \downarrow + 2AgNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + Ag_2SO_3\downarrow$ $Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow 2Na[AgSO_3]$ $2Ag_2SO_3 \rightarrow 2Ag\downarrow + Ag_2SO_4 + SO_2$	راسب أبيض يذوب في مزيد من محلول الكبريتيك. عند غليان الراسب يتحول لون هذا الأخير إلى رمادي
• محلول العينة + خلات الرصاص $(CH_3COO)_2Pb$ $Na_2SO_3 + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbSO_3\downarrow + 2CH_3COONa$	راسب كبريتيت الرصاص الأبيض يذوب في حمض النتريك المخفف
محلول العينة + محلول اليود	يزول لون اليود

الجدول (٧ ـ ١ ـ ٤): التجارب التأكيدية لآنيونات المجموعة الأولى: الكبريتيد S^{2-}

التجربة	المشاهدة
• محلول العينة + نترات الفضة $AgNO_3$ $Na_2S + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2NaNO_3$	راسب أسود Ag_2S يذوب في حمض النتريك المخفف
• العينة + خلات الرصاص. و التفاعل كما يلي: $Na_2S + (CH3COO)_2Pb \rightarrow PbS\downarrow + 2CH_3COONa$	راسب أسود من كبريتيد الرصاص
• محلول العينة + ٣ـ٢ قطرات من نتروبروسيد الصوديوم $NaOH$ قطرات من ٣ـ٢ + $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ $Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] \rightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS]$	يتلون المحلول بالون الأرجواني لتكون كبريتيد نتروبروسيد الصوديوم

الجدول (٧ ١ ـ ٥): التجارب التأكيدية لآنيونات المجموعة الأولى: الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$

التجربة	المشاهدة
• محلول العينة + محلول نترات الفضة $AgNO_3$ $Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2S_2O_3\downarrow + 2NaNO_3$ $H2O + Ag_2S_2O_3 \rightarrow Ag_2S + H_2SO_4$□	راسب أبيض يتغير إلى البني ثم الأسود بزيادة الكاشف
• محلول العينة + محلول خلات الرصاص $(CH_3COO)_2Pb$ $Na_2S_2O + (CH3COO)_2Pb \rightarrow PbS_2O_3 + 2CH_3COONa$ $PbS2O3 + H2O \rightarrow PbS + H_2SO_4$	يتكون راسب أبيض من ثيوكبريتات الرصاص يتحول لونه إلى أسود عند الغليان
• محلول العينة + محلول اليود $2Na_2S_2O + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$□	يزول لون اليود

الجدول (٧ ـ ١ ـ ٦): التجارب التأكيدية لآنيونات المجموعة الأولى: النتريت NO_2^-

التجربة	المشاهدة
• محلول العينة + كبريتات الحديدوز $FeSO_4$ + حمض الكبريتيك المخفف $2NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + Na_2SO_4$ $3HNO_2 \rightarrow 2NO + HNO_3 + H_2O$ $NO \rightarrow [FeNO]SO_4 + FeSO_4$	يتلون المحلول باللون البني
• محلول العينة + يوديد البوتاسيوم KI+ H_2SO_4	لون بني يتحول إلى أزرق بإضافة النشا
• محلول العينة + قطرات من محلول مخفف لبرمنجنات البوتاسيوم المحمضة بحمض الكبريتيك المخفف $2KMnO_4+3H_2SO_4 + 5NaNO_2 \rightarrow K_2SO_4+2MnSO_4 + 5NaNO_3+3H_2O$□	يزول لون البرمنجنات

التجربة رقم (٢): الكشف على آنيونات المجموعة الفرعية (أ.٢) Cl-, Br-, I-, NO3-

١. الخلفية النظرية:

يطلق على آنيونات هذه المجموعة: مجموعة حامض الكبريتيك المركز وتشمل هذه المجموعة: الكلوريدات، البروميدات، اليوديدات و النترات، جميع الكلوريدات ذائبة في الماء عدا كلوريدات الفضة، الزئبقور، النحاسوز، كلوريد الرصاص يذوب في الماء الساخن.

البروميدات تضاهي الكلوريدات في ذوبانيتها، اليوديدات، تضاهي الكلوريدات و البروميدات في ذوبانيتها بالرغم من ذلك فإن يوديد البزموث غير لا يذوب.

جميع النترات تذوب في الماء عدا بعض النترات القاعدية.

كاشف المجموعة: حمض الكبريتيك المركز.

٢. السلامة

١. راجع قواعد السلامة العامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. خطوات التجربة:

طريقة العمل: ضع في أنبوبة الاختبار حوالي ٠,٥ جرام من العينة الصلبة و أضف حمض الكبريتيك المركز ثم سخن المحلول. فإذا كانت العينة من المجموعة الثانية، يتصاعد غاز يمكن التعرف عليه و على الأيون السالب من خلال الجدول (٧ ـ ٢ ـ ١). التجارب التأكيدية موضحة في الجدول (٧ ـ ٢ ـ ٢).

☠ ينتج عن بعض التجارب خلال الكشف عن الآنيونات أبخرة سامة جدا (اليود، البروم، أكاسيد النتروجين، الخ...) و لذلك يجب إجراء كل التجارب في خزانة الغازات.

الجدول (٧ ـ ٢ ـ ١): الجدول الكشف عن آنيونات المجموعة الثانية

التجربة و المشاهدة		الاستنتاج
الكلوريد Cl^- • محلول العينة الصلبة + H_2SO_4 (مركز) (و يكشف عن غاز كلوريد الهيدروجين و ذلك بتعرض ساق زجاجية مبللة بالنشادر) $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$ □	تصاعد غاز $HCl\uparrow$ عديم اللون و يميز برائحته النافذة	احتمال وجود Cl^- (انظر إلى التجارب التأكيدية في الخلف)
البروميد Br^- • محلول العينة الصلبة + H_2SO_4 (مركز) + ورقة مبللة بالنشا $2NaBr + H_2SO_4 \rightarrow 2HBr + Na_2SO_4$ $2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2\uparrow + SO_2 + 2H_2O$ □	يتصاعد بخار بروميد الهيدروجين برتقالي اللون و عند إضافة قليل من ثاني أكسيد المنجنيز يزداد تصاعده و يتحولون الورقة إلى الأزرق	احتمال وجود Br^- (انظر إلى التجارب التأكيدية في الخلف)
اليوديد I^- • محلول العينة الصلبة + H_2SO_4 (مركز) + ورقة مبللة بالنشا $2NaI + H_2SO_4 \rightarrow 2HI\uparrow + Na_2SO_4$ $2HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2\uparrow + SO_2 + 2H_2O$ □	تتصاعد أبخرة من اليود بنفسجية اللون مختلطة بقليل من يوديد الهيدروجين و تحول هذه الأبخرة لون الورقة المبللة بالنشا إلى اللون الأزرق	احتمال وجود I^- (انظر إلى التجارب التأكيدية في الخلف)
النترات NO_3^- • محلول العينة الصلبة + H_2SO_4 (مركز) $NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + NaHSO_4$ $4HNO_3 \rightarrow 4NO_2\uparrow + O_2 + 2H_2O$ $4HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ □	تتصاعد أبخرة بنية من ثنائي أكسيد النيتروجين تزداد تصاعد الأبخرة بإضافة قطع من النحاس و يتحول لون المحلول إلى أزرق	احتمال وجود NO_3^- (انظر إلى التجارب التأكيدية في الخلف)

الجدول (٧ ـ ٢ ـ ٢): التجارب التأكيدية لأيونات المجموعة الثانية

التجربة	المشاهدة
الكلوريد Cl^- • محلول العينة + محلول نترات الفضة $NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$ $AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + H_2O$ • محلول العينة + محلول خلات الرصاص $(CH_3COO)_2Pb$ $2NaCl + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow 2CH_3COONa + PbCl_2\downarrow$	يترسب $AgCl\downarrow$ ذو اللون الأبيض و يتحول لونه إلى بنفسجي عند تعرضه إلى الضوء كما أن كلوريد الفضة لا يذوب في حمض النتريك المخفف لكن يذوب في محلول NH_4OH] راسب كلوريد الرصاص $PbCl_2$ أبيض اللون يذوب في الماء الساخن و يترسب بالتبريد
البروميد Br^- • محلول العينة + محلول نترات الفضة $AgNO_3$ $NaBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + NaNO_3$ • محلول العينة + ٢ ـ ٤ قطرات من ماء الكلور $2NaBr + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + Br_2$	يتكون راسب بروميد الفضة الأصفر اللون يذوب جزئيا في محلول هيدروكسيد الأمونيوم يتلون المحلول باللون الأحمر البرتقالي لانفصال البروم.
اليوديد I^- • محلول العينة + محلول نترات الفضة $AgNO_3$ $KI + AgNO_3 \rightarrow AgI + KNO_3$	يترسب يوديد الفضة AgI ذو اللون الأصفر و لا يذوب في حمض النتريك أو هيدروكسيد الأمونيوم المركز و لكنه يذوب في سيانيد البوتاسيوم
• محلول العينة + محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ $4KI + 2CuSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cu_2I_2\downarrow + I_2$	يتكون راسب بني (يوديد النحاسوز: Cu_2I_2)
النترات NO_3^- • تجربة الحلقة السمراء Black-ring test محلول العينة + محلول كبريتات الحديدوز + حمض الكبريتيك المركز على جدران الأنبوبة (ببطء و احتراس (أحذر!) حتى يكون الحمض طبقة أسفل المحلول $2NaNO_3 + 6FeSO_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O + Na_2SO_4$ $FeSO_4 + NO \rightarrow (FeNO)SO_4\downarrow$	تتكون حلقة سمراء عند السطح نتيجة تكون نتروزيل كبريتات الحديدوز $(FeNO)SO_4$

التجربة رقم (٣): الكشف على آنيونات ا لمجموعة (ب) PO43-, B4O72-, SO42-

١. مقدمة:

يطلق على آنيونات هذه المجموعة: مجموعة الترسيب تشمل هذه المجموعة على الأملاح التي لا تتأثر بأي من الأحماض المعروفة تشمل هذه الآنيونات: الكبريتات، الفوسفات، البورات، الزرنيخات، و الزرنيخيت.

جميع الكبريتات ذائبة في الماء عدا تلك التي لايونات المعادن ثنائية التكافؤ مثل الكالسيوم، السترونشيوم، الباريوم والرصاص معظم الفوسفات غير ذائبة في الماء عدا تلك التي للأمونيوم والمعادن القلوية.

بورات الأمونيوم والمعادن القلوية تذوب في الماء بينما البورات الأخرى تذوب بشكل قليل جداً في الماء.

كاشف المجموعة: كلوريد الباريوم و نترات الفضة.

٢. الآمان و السلامة:

١. راجع قواعد السلامة العامة.

٢. الزي المعملي: بالطو، أحذية واقية، نظارات، قفازات.

٣. خطوات التجربة:

أولا: محلول العينة + محلول كلوريد الباريوم المركز $BaCl_2$.

المشاهدة: هناك ثلاثة حالات كما هو موضح في الجدول (٧ ـ ٣ ـ ١).

☠ ينتج عن بعض التجارب خلال الكشف عن الآنيونات أبخرة سامة جدا (اليود، البروم، أكاسيد النتروجين، الخ...) و لذلك يجب إجراء كل التجارب في خزانة الغازات.

الجدول (٧ ـ ٣ ـ ١): إضافة محلول كلوريد الباريوم المركز

المشاهدة	الاستنتاج
• راسب أبيض يذوب في الأحماض المخففة HCl و HNO_3	وجود أيون الفوسفات PO_4^{3-}
• راسب أبيض يذوب في زيادة من الكاشف و الأحماض المخففة و محاليل أملاح الأمونيا	وجود أيونات البورات $B_4O_7^{2-}$
• راسب أبيض (محلول العينة متعادل) لا يذوب في الأحماض المخففة و حمض الخليك	وجود أيون الكبريتات SO_4^{2-}

ثانيا: محلول الملح + محلول مركز من نترات الفضة $AgNO_3$.

المشاهدة: هناك ثلاثة حالات (الجدول ٧ ـ ٣ ـ ٢):

الجدول (٧ ـ ٣ ـ ٢): محلول مركز من نترات الفضة

المشاهدة	الاستنتاج
• راسب أصفر يذوب في حمض النتريك المخفف HNO_3 و محلول الأمونيا المخفف	وجود أيون الفوسفات PO_4^{3-}
• راسب أبيض يتحول إلى بني ثم أسود عند الغليان $B_4O_7^{2-}$ أو راسب بني بدون غليان في حالة تراكيز صغيرة من البورات	وجود أيون البورات $B_4O_7^{2-}$
• راسب أبيض (في حالة محاليل مركزة بالكبريتات) يذوب في الأحماض المخففة	وجود أيون الكبريتات SO_4^{2-}

ثالثا: التجارب التأكيدية. التجارب التأكيدية لأنيونات المجموعة (ب) موضحة في الجداول (٧ ـ ٣ ـ ٣ حتى ٧ ـ ٣ ـ ٥).

الجدول (٧ ـ ٣ ـ ٣): التجارب التأكيدية للكبريتات SO_4^{2-}

التجربة	المشاهدة
• محلول العينة + محلول خلات الرصاص $(CH_3COO)_2Pb$ $Na_2SO_4 + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbSO_4\downarrow + 2CH_3COONa$ $PbSO_4 + CH_3COONH_4 \rightarrow (CH_3COO)_2Pb + (NH_4)_2SO_4$	راسب أبيض يذوب في محلول هيدروكسيد الصوديوم أو خلات الأمونيوم
• محلول العينة +نترات الزئبقوز	راسب أصفر

الجدول (٧ ـ ٣ ـ ٤): التجارب التأكيدية للفوسفات PO_4^{3-}

التجربة	المشاهدة
• حلول العينة + نترات الفضة $AgNO_3$	راسب أصفر اللون
• حلول العينة + محلول كلوريد الحديديك $FeCl_3$ $NaHPO_4 + FeCl_3 \rightarrow FePO_4\downarrow + 2NaCl + HCl$	يترسب فوسفات الحديديك $FePO_4$ ذو اللون الأبيض المصفر الذي يذوب في الأحماض المعدنية المخففة

الجدول (٧ ـ ٣ ـ ٥): التجارب التأكيدية للبورات $B_4O_7^{2-}$

التجربة	المشاهدة
• محلول العينة + حمض الكبريتيك المركز + تسخين	تصاعد غاز أبيض
• محلول العينة (في حالة تراكيز عالية من البورات) + حمض الهيدروكلوريك المركز	راسب بلوري أبيض

امتحان ذاتي

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١. أكتب الصيغة الكيميائية للآنيونات التالية:

الآنيون	الصيغة الكيميائية
الكربونات	
البكربونات	
الكبريتيت	
الثيوكبريتيت	
الكبريتيد	
الهيبوكلورات	
السيانيد	
السيانات	
الثيوسيانات	
النتريت	
النترات	

إجابة الامتحان الذاتي

الآنيون	الصيغة الكيميائية
الكربونات	CO_3^{2-}
البكربونات	HCO_3^-
الكبريتيت	SO_3^{2-}
الثيوكبريتيت	$S_2O_3^{2-}$
الكبريتيد	S^{2-}
الهيبوكلورات	$HClO^-$
السيانيد	CN^-
السيانات	CNO^-
الثيوسيانات	SCN^-
النتريت	NO_2^-
النترات	NO_3^-

ملحق: الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

الجـدول الـدوري للـعنـاصر الكيمـيـائـيـة
THE MODERN PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

Metals | Semimetals | Non-metals

Key: Atomic number العدد الذري — Chemical symbol رمز العنصر — Atomic weight الوزن الذري (example: 11 Na 22.99)

Transition metals: IIIB – IIB

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 *La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.20	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03	89 **Ac 227.03	104 Unq 261.11	105 Unp 262.11	106 Unh 162.12	107 Uns 262.12											
Alkaline Metals (Except H)	Alkaline Earth Metals															Halogens	Noble Gases

* Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.91	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.5	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
** Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244.06	95 Am 243.06	96 Cm 247.07	97 Bk 247.07	98 Cf 242.06	99 Es 252.08	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 259.10	103 Lr 260.11

الفلزات القلوية : Alkaline metals - الفلزات القلوية الأرضية : Alkaline earth metals - الفلزات الإنتقالية : Transition metals - الغازات الخاملة : Noble gases - الهالوجينات : Halogens

الفلزات : Metals - الشبه الفلزات : Metalloids or semimetals - الا فلزات : Non-metals

المراجع:

١. إبراهيم زامل الزامل ، محمد عبد العزيز الحجاجي ، سعد عبد العزيز الطمرة و محمود محمد بان: الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمي و التحليل الوزني) ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر و التوزيع ، ١٤١٩ هـ.

٢. عواض الحصادي ، سهل النقاش ، بدر الدين ابراهيم أحمد ، عبد المنعم عبدالرؤوف ، محمد المختار عبدالعزيز و مرعي العجيلي: الأسس النظرية و العملية للتحليل النوعي ، الطبعة الأولى ، جامعة قار يونس، بنغازي ، ١٩٩٤ م .

3. G.D Christian: Analytical Chemistry, 5th edition, John Wiley &Sons, Inc, International edition, 1994.

4. G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, Longman Scientific & Technical, 1989.

5. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Analytical Chemistry – An Introduction, Saunders College Publishing 6th edition, International edition, 1994.

المحتويات